POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE IN SEDIMENTEN DES NECKARS, SEINER NEBENFLÜSSE, RHEIN UND DONAU SOWIE IN KLÄRSCHLÄMMEN UND ZU- UND ABLÄUFEN VON KLÄRANLAGEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

HELMUT KAUT
aus Hamburg

1984

Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten des Neckars, seiner Nebenflüsse, Rhein und Donau sowie in Klärschlämmen und Zu- und Abläufen von Kläranlagen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Helmut Kaut
aus Hamburg

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Sept. 1984

Dekan: Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hagenmaier
2. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Krauß

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1979 bis Mitte 1983 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Hanspaul Hagenmaier am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Herrn Professor Dr. H. Hagenmaier danke ich für die Themenstellung sowie seine Unterstützung und Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.
Herrn Dipl.-Chem. Axel Berchtold danke ich für seine Mithilfe bei der Probenaufbereitung.
Herrn Chem.-Ing. K. Krüger, Kläranlage Tübingen, danke ich für seine Unterstützung bei der Probennahme der Tübinger Klärschlämme.

Meiner lieben Frau Maja gewidmet

INHALT

A. Einleitung: Biosynthese von PAK - Pro und Contra 1

B. Untersuchungen von Umweltproben auf PAK 27

I. Aufgabenstellung 27

II. Untersuchungsumfang 29

III. Herkunft und Auswahl der Proben 30
1. Sedimente von Neckar, Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau 30
2. Sedimentkerne aus Stauhaltungen des Neckars 30
3. Klärschlämme aus Kläranlagen des Einzugsgebiets des oberen Neckars 31
4. Proben aus der Kläranlage Tübingen 31
5. Wasserproben des Neckars 31

IV. Probenaufbereitung 32
1. Sedimentproben und Klärschlammproben 32
2. Wasserproben 33

V. Analysenverfahren 34
1. Angewandtes Verfahren 34
2. Reproduzierbarkeit 36

VI. Ergebnisse 38
1. Neckarsedimente 39
2. Einige Wasserproben des Neckars 44
3. Sedimente von Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau 45
4. Sedimentkerne aus Stauhaltungen des Neckars 49
5. Klärschlammproben und Kläranlagenabläufe aus 54 Kläranlagen (ohne Tübingen) 54
6. Untersuchungen in der Kläranlage Tübingen 78

VII. Versuchsbeschreibungen 111
1. Geräte und Chemikalien 111
2. Probenvorbereitung 112
3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie 113
4. Reproduzierbarkeit 114
5. Strichdiagramme 115
6. Faulversuche 115

VIII. Zusammenfassung 116

Literatur 118

Inhalt

A. EINLEITUNG: BIOSYNTHESE VON PAK - PRO UND CONTRA

Auf Grund ihres kanzerogenen Potentials beanspruchen die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ein großes wissenschaftliches Interesse. Eine Reihe von ihnen zeigten bei verschiedenen Tierarten eine krebsauslösende Wirkung und steht im Verdacht, auch beim Menschen bestimmte Krebserkrankungen auszulösen. Sie sind ubiquitär in der Umwelt des Menschen vorhanden: kein Fluß, kein Trinkwasser, vermutlich kein Nahrungsmittel und auch nicht die Luft, die wir atmen, ist völlig frei von ihnen. Diese weite Verbreitung bedeutet eine permanente Gefährdung der menschlichen Gesundheit, da die Inkorporation von PAK unvermeidbar ist. Zur Stoffklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gehört eine Vielzahl von organischen Verbindungen, weit mehr als 100. Eine Verbindung aus dieser Stoffklasse ist das allgemein bekannte 3,4-Benzpyren (Benzo(a)pyren). Man nimmt an, daß wir zum Beispiel zwischen 0,16 und 1,6 µg Benzo(a)pyren pro Tag aufnehmen, wobei über 90 Prozent aus unserer Nahrung stammen[1]. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich die verbreitetsten organischen Verunreinigungen in unserer Umwelt.

Woher stammen nun diese polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe? Als Ursachen kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: 1. zivilisationsbedingt, bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Substanzen wie Kohle, Öl, Benzin, Müll etc. und 2. natürliche Quellen, womöglich zusätzlich über eine Biosynthese, denn es wurden auch in solchen Gegenden, die fern jeglicher Zivilisation und damit menschlicher Tätigkeit liegen, PAK gefunden.

Im folgenden soll an Hand einer Literaturübersicht der Frage nachgegangen werden, ob es Anzeichen für eine Biosynthese der PAK gibt. Eine ganze Reihe von Autoren haben das bejaht.

Borneff und Fischer[2] haben in einer Alge (Asterionella formosa) des Phytoplanktons aus dem Überlinger See nach Benzolextraktion sieben PAK identifizieren können: Fluoranthen, 1.2-Benzanthracen, Benzo(j)fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(a)pyren und Benzo(k)fluoranthen. In einem Kilogramm fanden sie insgesamt 1 mg PAK. In Walderde fanden sie ebenfalls PAK, in der Größenordnung 90-330 /ug/kg, wovon 1/3 stärker kanzerogener Natur war.[3] Sie stellten zwar eine pyrolytische Herkunft nicht generell in Frage, wollten jedoch andererseits nicht ausschließen, daß biochemische Prozesse in Pflanzen Polycyclen erzeugen könnten, zumal PAK auch in zivilisationsfernen Gebieten gefunden werden. Um nun eine eventuelle Biosynthese nachweisen zu können, wurden von Borneff et al. Laborexperimente an Algen durchgeführt:[4,5] Sie züchteten sie in einem synthetischen Nährmedium mit ^{14}C-Acetat als einziger Kohlenstoffquelle. Daraus extrahierten sie Benzo(a)pyren, das eine 10fach höhere Aktivität besaß als die Kontrollkultur. Damit glauben die Autoren die endogene Bildung von PAK in Pflanzen bewiesen zu haben. Sie meinten, daß die PAK mit den abgestorbenen Pflanzen in den Boden übergehen und von da in das Grundwasser ausgewaschen würden.

Grimmer[6], Gräf[7], Gräf und Diehl[8] fanden beträchtliche Mengen von PAK in Gemüse, Salat und Getreide. Während Grimmer u. Hildebrandt[9] im Ruhrgebiet die 10fache Menge an PAK als in Niedersachsen, Holstein und anderen nichtindustriellen Gebieten

gefunden haben, was auf Luftverschmutzung hinweisen sollte, fanden Gräf und Diehl[8], daß es einen "Normalpegel" an PAK in Pflanzen gebe. Sie untersuchten Laub verschiedener Baumarten, die fern von menschlichen und industriellen Ansiedlungen gewachsen waren (Röhn, Allgäu; Baumgrenze des Wettersteingebirges; Fränkische Schweiz). Es wurden grüne, aber auch im Herbst gelb gewordene, abgestorbene Blätter untersucht. Ebenso wurden Tabakblätter und verschiedene Gemüse und Früchte analysiert. Bei allen pflanzlichen Stoffen waren acht typische PAK nachweisbar: Fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Indeno(1,2,3-cd)pyren, 1.2-Benzanthracen, Benzo(a)pyren. Es ergab sich eine weitgehende Übereinstimmung sowohl in der Reihenfolge als auch in den absoluten Substanzmengen. Die Pflanzen haben demnach einen regelmäßigen Gehalt an PAK von 10-20 /ug/kg Trockensubstanz. Es ist interessant, daß beim Absterben (Gelbwerden) der Blätter die PAK-Gehalte ansteigen. Beim Verfärben der Blätter im Herbst wächst er mit dem ungefähr gleichen Faktor für jede Verbindung auf das 3-5fache. Bei Pflanzenteilen, die Speicherstoffe wie Stärke enthalten, beträgt der Gehalt nur 1-10 % der grünen Pflanzenteile und Blätter.

Um nun exogene Einflüsse durch Luftimmission auszuschalten, wurden verschiedene Pflanzen unter Kunststoffplanen kultiviert.[8] Da der PAK-Gehalt gleich war, wurde daraus der Schluß gezogen, daß eine Oberflächenverschmutzung durch Luftimmission von PAK überhaupt ausscheide (!).

Außerdem wurden Keimversuche in Hydrokulturen unternommen, die zeigten, daß Pflanzen in der Lage seien, PAK zu erzeugen. Roggenkörner, Weizenkörner und Linsen wurden im ungekeimten

Zustand sowie nach einem 8- bis 10tägigen Wachstum zu einer Länge von ca. 10 cm in einer PAK-freien Nährlösung auf PAK untersucht. Für Benzo(a)pyren ergaben sich Werte von 10-20 /ug/kg Trockensubstanz, wie schon in den anderen Pflanzen gefunden wurde.[8] Ähnliche Keimversuche wurden von Morgante[10] unternommen. Es wurde ebenfalls ein Anstieg im PAK-Gehalt beobachtet (230 /ug/kg in den Körnern, 586 /ug/kg in den 5 cm großen Weizenpflänzchen), wenn auch im weiteren Verlauf der Gehalt wieder absank (279 /ug/kg bei 15 cm Höhe, aber immer noch höher als in den Körnern). Allerdings wurde kein Benzo(a)-pyren nachgewiesen. Im einzelnen wurden gefunden: Phenanthren, Pyren, Fluoranthen, 2.3-Fluoren, 1.2-Benzanthracen, Triphenylen und Chrysen.[10b]

Die Möglichkeit der Biosynthese von PAK in Hinblick auf eine bakterielle Synthese wurde ebenfalls untersucht.[11] Auf Grund dieser Untersuchungen - unter anderem wurden Plankton, Pflanzen, Sedimente, Flußschlämme und Muscheln untersucht - stellten Brisou u. andere die Hypothese eines biologischen Ursprungs der PAK auf (1967). Mallet formulierte schon 1960 als erster die Hypothese der endogenen Bildung von Benzo(a)pyren durch anaerobe Bakterien.[12] Gefestigt wurde sie durch die Dissertation von de Lima-Zanghi (teilweise in Lit.[13]) und Arbeiten von Mallet et al.[14]. Es bildeten sich merkliche Mengen Benzo(a)pyren (Spuren bis 0.6 /ug/kg Benzo(a)pyren) durch aktive Kulturen von Clostridiaceen (Gattungen Welchia und Clostridium) in 15-20 Tagen. (Wachstum bei 37 °C im reduktiven Milieu im Brutschrank.) Mallet und Tissier[15] isolierten aus Komposten von Waldböden Bakterien vom Typ Clostridium putride. Daraufhin unternahmen sie Versuche zur experimentellen Biosynthese von

Benzo(a)pyren und kamen zum Ergebnis, daß sie von der gleichen Art sei, wie sie mit anaeroben Bakterien bei Anwesenheit von Lipiden des marinen Planktons vor sich ginge.[14] Sterilisierte Walderde wurde mit Clostridium putride versetzt und 4 Monate bei Raumtemperatur belassen. Anfangs betrug der Gehalt 800 und 1000 /ug/kg TS. Benzo(a)pyren, am Ende der 4 Monate 1600 /ug/kg. Es wurden fernerhin Waldbodenproben, entfernt von großen Zentren gesammelt, die nur 10 bis 20 /ug/kg Boden enthielten. Die sterilisierten Proben wurden mit Clostridium putride angesetzt und während 6 Monaten bei Raumtemperatur belassen. Der Gehalt erhöhte sich auf 40 /ug Benzo(a)pyren/kg. Bei Anwesenheit von Escherichia coli, aerob oder anaerob, war das Ergebnis vergleichbar. Unter aeroben Bedingungen mit anderen Bakterien bildete sich kein Benzo(a)pyren. Die Biosynthesehypothese wurde ebenfalls durch Niaussat[16] und Mallet[17] untermauert. Diese Biosynthese scheint unter dem Einfluß anaerober Mikroben zu stehen, die im Boden und im Sediment vorkommen, von denen man schon lange weiß, daß sie Kohlenwasserstoffe verarbeiten.

In der Lagune der Pazifikinsel Clipperton, abgeschlossen vom sie umgebenden Ozean, weit entfernt jeglicher industrieller und zivilisatorischer Einflüsse, wurden nennenswerte Mengen an Benzo(a)pyren gefunden, die die Hypothese von der Biosynthese von Benzo(a)pyren resp. PAK unterstützen.[16] Die Werte lagen zwischen 3.4 und 4 /ug/l BaP. Außerhalb der Lagune fanden sich keine PAK. Die Lagune kann quasi als ein großes Nährbecken für diverse Mikroorganismen betrachtet werden; es gibt dort verschiedene Planktonarten und Bakterien. Sie ist aber arm an makroskopischer Fauna.

Es wurden dann in der Folge weitere Untersuchungen in Südseeatollen durchgeführt.[18,19,20] Dabei wurde festgestellt, unter welchen Bedingungen eine Biosynthese möglich sein sollte: Anwesenheit einer anaeroben Bakterienflora, Überfluß an organischer Materie, Reichtum an Lipiden, niedriges Redoxpotential und alkalisches Milieu. Benzo(a)pyren findet sich häufig in den Sedimenten der Lagunen (großer Gehalt an Cyanophyceen und anderen Algen) mit Gehalten von bis zu 6.5 /ug/kg. Die Anwesenheit ist mit dem Auftreten von Plankton und anaeroben Bakterien gekoppelt.[18]

Daß einige Substrate wie Naphthylessigsäure, Lycopin oder Vitamin K_1 eine höhere Ausbeute an Benzo(a)pyren ergeben können, haben Niaussat et al.[21] in Kulturen von Bacillus badius gefunden. Naphthylessigsäure und Vitamin K_1 wurden von ihnen daher als Vorläufer einer Benzo(a)pyren-Biosynthese betrachtet.

Um die Möglichkeit exogener Verunreinigungen auszuschließen und um die bakterielle Biosynthese zu beobachten, wurden In-vitro-Versuche mit verschiedenen marinen Phytoplanktonstämmen bei An- und Abwesenheit von Bakterien (Coccolithus sp., Isochrysis sp., Plantymonas sp., insbesondere Pl. fragilis) unternommen.[22] Wurden die Planktonkulturen mit Penicillin behandelt, das Bakterienwachstum also unterbunden, so entwickelte sich erheblich weniger Benzo(a)pyren auf Grund der Abwesenheit der Bakterienflora. In Reinkultur, ohne Plankton, waren die Bakterien ebenfalls in der Lage, Benzo(a)pyren zu erzeugen. Vor der Kultivierung und nach 24 h war kein Benzo(a)pyren nachweisbar. Nach 7 Tagen betrug der Gehalt 1.5 /ug/l und nach einem Monat 4 /ug/l.

In die gleiche Richtung zielten Versuche, die Ciusa et al.[23] mit Escherichia coli unternommen haben. Zu diesem Zweck wurde das Auftreten und die Menge der gebildeten PAK während des Wachstums reiner Kulturen untersucht. Die Versuchsergebnisse bestätigten, daß sich nicht nur in den Böden, sondern auch in einer mikrobiellen Reinkultur PAK bilden, die auf rein biochemisch-enzymatische Synthesen zurückzuführen wären; die Menge an PAK, die sich gebildet hatte, war abhängig vom Gewicht der Keime. Außerdem zeigte sich, daß die sich während des Wachstums im Kulturmedium bildenden PAK in die Lösung übergehen: sie sind in den abgestorbenen Bakterien nicht vorhanden.

Schon Knorr und Schenk[24] haben auf Grund eigener Arbeiten mit 100 g Trockensubstanz aus verschiedenen Bakterienkulturen (E. coli, Mycobakterien, Myxobakterien) auf PAK-freiem Nähragar kleine Mengen 3.4-Benzpyren (20-60 /ug/kg TS.) gefunden und geschlossen, daß diese Substanzen von den Mikroorganismen synthetisiert worden waren. Weiterhin konnten nachgewiesen werden: Fluoranthen, 1.2-Benzanthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(j)fluoranthen.

Ein interessantes Phänomen beobachteten Ciusa et al.[10b] Sie fanden, daß sich der Gehalt an PAK in Pflanzen mit der Reifung veränderte.[25,26] So ließen sich in unreifen Oliven durchweg höhere Gehalte (10.4 /ug/kg) an PAK nachweisen als in reifen (1.8 /ug/kg)[25], was zeige, daß diese Substanzen von Teilen der Pflanze gebraucht würden. Olivenöl von Oliven unterschiedlichen Reifegrades hatten demgemäß ebenfalls entsprechende Mengen an PAK. Auch in Weizenpflanzen ließ sich dieser Befund aufzeigen, so daß die Autoren darin einen Metabolismus der PAK in den Pflanzen sehen.[10a] Dabei bleibt bei Weizen das

mittlere Gewicht der Pflanze und der Körner während verschiedener Wachstumsphasen konstant.

In Böden von Olivengärten konnte nun ein jahreszeitlicher Gang im PAK-Gehalt festgestellt werden. Es wurden Böden von Olivengärten in verschiedenen Tiefen (50 und 150 cm) in Veneto, Abruzzen und Apulien, 30-40 km von Industriestädten entfernt (Trient, Pescara, Bari), die mit Setzlingen, von denen vorher die Oliven geerntet wurden, bepflanzt waren, und unbepflanzte Böden mit einem Mindestabstand von ca. 20 m zu Olivenbäumen, untersucht.[25] Die Werte schwankten zwischen 1.5 und 845 /ug/kg.

Andere Untersuchungen an Bodenproben eines Olivengartens in den Abruzzen ergaben ebenfalls große Unterschiede in den Gehalten, je nachdem die Proben direkt unter den Pflanzen oder etwas entfernt von ihnen gesammelt worden waren. Im ersten Fall lagen die Werte wesentlich tiefer mit geringeren Änderungen mit der Zeit und der Tiefe (7.5-30 /ug/kg TS.) als im zweiten (13-168 /ug/kg TS.). Letzteres scheint einem jahreszeitlichen Zyklus zu folgen mit Maximalwerten im Januar und Oktober und Minimalwerten im Mai in allen auftretenden PAK. Dieser Gang stand nicht im Einklang mit den Variationen im PAK-Gehalt, wie sie während der Reifung der Oliven auftraten. Dort war es umgekehrt. Daher sei, nach Ciusa und Morgante[10b], die Hypothese nicht haltbar, daß die in Böden vorhandenen PAK über die Wurzeln der Pflanze aufgenommen würden und so in die Oliven gelangten. In oberen Schichten (50 cm) waren die Werte weniger regelmäßig. Möglicherweise hat der Sonnenschein einen Einfluß, denn die PAK besitzen eine gewisse Photolabilität.

Weiterhin sind Bodenproben von einem Weizenfeld in der Größe 10 x 10 m, an den Ecken und im Zentrum, genommen worden,

das fern von Verschmutzungsquellen lag. Die Proben wurden in Abständen von 14 Tagen gezogen. An einem Tag wurden Proben vom Zentrum um 8, 13 und 15 Uhr genommen, in Tiefen von 5-40, 40-80 und80.120 cm.[27] Um Umwelteinflüsse zu entdecken, wurde ein Regenfänger (130 ml Inhalt) mit Glaswollefilter benutzt. Der Gehalt an PAK im Filter betrug allerdings nur 0.1 /ug/kg, sollte daher keinen Einfluß auf die Ergebnisse haben. Die Werte variieren am selben Probenahmeort mit der Zeit und mit der Tiefe sowohl im 14-Tagesrhythmus als auch im Tagesverlauf. Nach Ciusa et al. würden diese Ergebnisse es erlauben, zu behaupten, daß die Variationen im Gehalt an PAK in den untersuchten Böden nicht vom Smog beeinflußt, sondern an eine Mikroflora mit einem sehr schnellen und sehr begrenzten Aktionsradius gebunden seien.[27]

Von Gräf wurde auch die These aufgestellt, daß PAK Wachstumshormone in Pflanzen darstellen.[7] Durch Düngung mit 10 /ug/l Benzo(a)pyren (mittels Aceton wäßrig gelöst!) konnte eine Wachstumssteigerung von ca. 20 % bei Blumenkohl und Kohlrabi erzielt werden. Es wurden auch Düngeversuche mit anderen PAK (1.2.5.6-Dibenzanthracen I und 1.2-Benzanthracen II) unternommen. I ist stärker kanzerogen als II und steigerte das Wachstum auch stärker! Damit wurde von Gräf eine Verbindung zwischen Kanzerogenität und Wachstumssteigerung hergestellt. Diese Effekte konnten aber von Wagner et al.[28] nicht bestätigt werden.

Sorgfältige Untersuchungen mit höheren Pflanzen zeigten nun, daß die Biosynthesehypothese noch immer in Frage gestellt ist. Grimmer und Düvel[29] zeigten die Abwesenheit von PAK (Benzo(e)pyren, Perylen, Anthanthren, Benzo(ghi)perylen, Dibenz-

(ah)anthracen, Coronen) in höheren Pflanzen in Klimakammern mit gefilterter Luft. In normalen Gewächshäusern waren sie in geringen Konzentrationen in den Pflanzen nachzuweisen. Damit werden allerdings die Versuche von Gräf und Diehl[8] unter Kunststoffplanen fragwürdig. So ist auch der PAK-Gehalt von Pflanzenölen auf exogene Einflüsse zurückzuführen.[30]

Damit werden aber auch die Untersuchungen von Hancock et al.[31] sehr suspekt, die ebenfalls eine Biosynthese von PAK in Blättern annahmen. Es wurden Blattproben entlang einer Bahnlinie und in einem "Kontrollgebiet" nahe College Station, Tex., genommen. Ob die Werte allerdings glaubwürdig sind, sei dahingestellt, denn das "Kontrollgebiet" liegt 0.8-1.2 km von einem kleinen Flugplatz entfernt, der als mögliche PAK-Quelle in Frage kommt. Ob die umgebenden Bäume die PAK von den Versuchspflanzen abhalten, ist fraglich. Außerdem befanden sich in der Nähe noch dieselbetriebene Erdbewegungsmaschinen. Schon allein dadurch könnte man erklären, warum der PAK-Gehalt des "Kontrollgebietes" höher war als an der Bahnlinie. Obwohl die Autoren eine stärkere PAK-Immision ansprechen, schließen sie letzten Endes auf Grund des Pyren/Benzo(a)pyren-Verhältnisses doch auf eine endogene Synthese, halten damit den Flugplatz und die Erdbewegungsmaschinen nicht für substantiell.

Wenn es nun allem Anschein nach keinen Beweis für eine Biosynthese von PAK in höheren Pflanzen gibt, wie sieht es dann mit einer bakteriellen Synthese aus? Zu diesem Zweck haben Hase und Hites[32] untersucht, ob im Charles River (Boston, Mass.) PAK von biosynthetischer Aktivität durch vorhandene anaerobe Bakterien herkommen könnten, wie von Hites und Biemann[33] zunächst angenommen wurde. Durch hochempfindliche GCMS-Messungen konnten

sie nachweisen, daß die PAK in ihrer Zusammensetzung bereits im Kulturmedium, wenn auch nur in Spuren, auftauchen. Also haben die Bakterien die PAK nicht produziert, sondern bloß von 200 l bioakkumuliert zu ca. 400 ml (Volumen der feuchten Bakterien nach der Ernte), was einem Konzentrationsfaktor von ca. 500 entspricht. Mit diesem Ergebnis stehen Hase und Hites im Widerspruch zu anderen Autoren[10b,11,13-17,20-24], die für eine Biosynthese durch Bakterien eintreten. Ihnen fiel auch auf, daß in der Literatur häufig keine experimentellen Details beschrieben seien, besonders was die Sorgfalt der Blindwertmessungen angehe. Bei solchen Messungen spielt die Empfindlichkeit eine große Rolle, wenn man einen bioakkumulativen Effekt beobachten will. Denn die Bioakkumulation von PAK durch vielerlei Organismen ist bekannt.[29,34,35,36] Eine Blindprobe verlangt in diesem Fall eine sehr viel höhere Empfindlichkeit als die eigentliche Analyse der Organismen. Frühere Studien (loc. cit.) scheinen das nicht beachtet zu haben, da die Blindwerte nicht mit adäquater Empfindlichkeit oder überhaupt nicht bestimmt wurden. Hase und Hites sind daher äußerst skeptisch, ob jemals eine Biosynthese von PAK beobachtet wurde. Für sie sind sie eher thermischen Ursprungs.[32]

Als ein Beispiel für die Bioakkumulation von PAK sei die Arbeit von Southworth et al.[36] herangezogen. Der Gemeine Wasserfloh, Daphnia pulex, ein repräsentativer Bestandteil der aquatischen Nahrungskette, wurde ausgesucht, um sie an sieben PAK (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, 9-Methylanthracen, Benz(a)anthracen und Perylen) zu testen. Der Akkumulationsbereich lag zwischen 100fach für Naphthalin und 10 000fach für Benz(a)anthracen.

Es ist bekannt, daß Daphnia pulex hydrophobe organische Verbindungen akkumulieren kann. Der bioakkumulative Effekt kann durch Korrelation mit dem n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten vorhergesagt werden. Bei der Bioakkumulation von Pestiziden in Fischen wurde diese Korrelation aufgezeigt.[41] Sie kann schnell für PAK berechnet oder durch vorherige Bestimmung[42] ermittelt werden.

Alle PAK werden rasch von Daphnia pulex aufgenommen und in mehreren Größenordnungen gegenüber der umgebenden wäßrigen PAH-Konzentration akkumuliert. Der Konzentrationsfaktor steigt mit der Zeit an und erreicht in 24 Stunden offenbar ein Gleichgewicht. Das Bioakkumulationsvermögen steigt nahezu um den Faktor 10 mit jedem zusätzlichen Ring: 2-Ring Naphthalin: 100fach, 4-Ring Benz(a)anthracen: 10 000fach. Berechnungen für Benzo(a)pyren ergeben einen Faktor von ca. 13 000. (Vergleich mit DDT (16000)[37], während delta-HCH, weitverbreitet in der Umwelt, 350fach akkumuliert wird[38], Methylquecksilber: 4000fach[40].)

Wenn der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient annähernd dem Lipid- Wasser-Verteilungskoeffizient gleicht, dann sollte der Daphnia-Lipidgehalt aus dem Verhältnis von Gleichgewichtskonzentrationsfaktor zu Verteilungskoeffizient bestimmbar sein. Daraus ergibt sich ein Lipidgehalt von D. pulex zu 1-3.5 %, welcher mit dem beobachteten Wert übereinstimmt. Das legt nahe, daß der PAH-Gehalt im Lipid im Gleichgewicht mit dem PAH-Gehalt im umgebenden Wasser steht, d. h. die Daphnia-PAH-Bioakkumulation ist in erster Linie mit dem Lipid/Wasser-Verteilungskoeffizienten beschreibbar.

An Austern zeigten Lee et al. ebenfalls eine schnelle Bioakkumulation von PAK wie Naphthalin, Anthracen, Fluoranthen,

Benz(a)anthracen und Benzo(a)pyren.[43]

Blumer und Youngblood[44,45] fanden in einer Vielzahl unterschiedlichster Sedimentproben über weite geographische Bereiche, von kontinentalen Böden bis Meeresbodensedimenten sowie oxydierenden bis reduzierenden Umgebungen, eine große Homogenität in der Zusammensetzung an PAK, unsubstituierte sowie substituierte mit diversen Alkylgruppen.

Die Molekulargewichtsverteilung innerhalb aller homologen PAK-Serien ist übereinstimmend und unabhängig von der Umgebung der Ablagerung und besitzt einen großen Unterschied zur Verteilung in Erdöl, das damit nicht als Hauptursache in Frage kommt.

Diese große Uniformität im Gehalt der PAK in den Proben läßt auf nur eine Hauptursache schließen. Die alternative Annahme der gleichförmigen Verteilung von PAK aus verschiedenen Quellen, jede mit einem eigenen Muster, erschien Blumer und Youngblood weniger plausibel, da die Analysen ein weites Feld von Ablagerungs- und chemischen Umgebungen umfassten.[44,45,46]

Die Annahme, daß die PAK in den Sedimenten biosynthetischen Ursprungs seien, wird von den Autoren nicht geteilt. Diese Annahme würde bedeuten, daß die Synthese eines komplexen Gemisches an Kohlenwasserstoffen von konstanter Zusammensetzung durch verschiedene Organismen unabhängig von Umweltbedingungen vor sich gehen müßte. Diese Idee wäre mit dem Prinzip der biosynthetischen Selektivität und der bekannten Abhängigkeit der pflanzlichen und tierischen Produktion von Artbeitrag und Umweltbedingungen schwer in Einklang zu bringen.

Die Bedeutung der Biosynthese als eine Hauptquelle für die Sediment-PAK ist daher m. E. in Frage zu stellen, ohne damit

den biochemischen Ursprung einiger weniger PAK ganz ausschließen zu wollen, obwohl sie allerdings noch nicht überzeugend gezeigt werden konnte.

Die Selektivität enzymatischer Reaktionen sollte einfache Mischungen im Gegensatz zu z. B. Petroleum ergeben. Weiter erzeugt nach Blumers Ansicht eine Biosynthese thermodynamisch instabile Verbindungen, während in der Pyrolyse und Sedimentdiagenese ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht.

Die Analysen von Blumer und Youngblood stützen die Vorherrschaft eines biochemischen Ursprungs nicht. Die niedrige Häufigkeit linearer Systeme (Anthracen usw.), Vorherrschaft unsubstituierter Kohlenwasserstoffe, etc., und die große umfassende Komplexität sprechen mehr für einen thermischen Ursprung. Außerdem sollte die Zusammensetzung bei einem Wechsel der Organismen und des Redoxpotentials am Sedimentationsort variieren.

Durch hohe Pyrolysetemperaturen bilden sich bevorzugt unsubstituierte Aromaten. Sehr hohe Temperaturen treten bei der Verkokung auf, wo vornehmlich unsubstituierte PAK entstehen, die eine relativ einfache Mischung ergeben. Die einfachen C-C-Bindungen lassen sich leicht thermisch spalten.[46] Niedrigere Temperaturen begünstigen mehr die Bildung alkylierter PAK. Daher führt die langsame Bildung von Petroleum bei ca. 150 Grad zu äußerst komplexen und hochalkylierten PAK-Mischungen. Die Proben der Autoren, frische Sediment-PAK-Mischungen, ähneln weder den Hochtemperaturpyrolysaten noch den Produkten der Diagenese. Deshalb wird ein pyrolytischer Ursprung bei mittleren Temperaturen vorgeschlagen, wie er in der Verbrennung von pflanzlichem Material vorliegt. Eine In-situ-Pyrolyse scheidet aus, da Unterwassersedimente und kontinentale Böden einander in

der PAK-Zusammensetzung sehr ähnlich sind.[45]

Wenn die PAK von der Zersetzung der Pflanzen herkämen, müßten auch mehr alkylierte PAK in den Proben auftreten. Auf Grund der großen Verschiedenheit der beteiligten Organismen sei dies aber auch auszuschließen.[46]

Die Autoren nehmen an, daß die komplexe Mischung der PAK in natürlichen Feuern erzeugt, durch die Luft verteilt und in Boden und Sedimenten akkumuliert wird.

Während Borneff et al.[4] den Beitrag von pyrolytischen Prozessen aus Waldbränden als nicht befriedigend für die Frage nach der Herkunft der PAK betrachtet haben, sind Blumer et al.[44-46] hingegen anderer Meinung. Auf Grund der von ihnen gewonnenen Daten, insbesondere der Homogenität der Verteilung und Konzentration an PAK in unterschiedlichsten Probenmaterialien, gibt es nur eine Hauptquelle. Die Daten stimmen sehr gut mit dem Spektrum an PAK überein, das in Verbrennungsprodukten von Holz gefunden wurde.

Große Mengen PAK entstehen in Wald- und Prairiebränden. Sie erfahren eine weite Verbreitung durch die Luft. Frisch gebildete Kohlenstoffteilchen adsorbieren die PAK und schützen sie so beim Lufttransport vor der Photooxydation. In der Troposphäre werden sie dann gemischt, wodurch die Uniformität der PAK-Mischungszusammensetzung in den Sedimenten unabhängig von der Umgebung herrühren soll.[44]

Diese Brände sind in den gemäßigten Zonen (20-60° N) angesiedelt, und Blumers Hypothese[45] würde erklären, warum Grimmer et al.[47] in unberührten Gegenden Islands, das nördlich der Wälder der gemäßigten Zone liegt, die Abwesenheit von PAK feststellten, die sie ausschließlich als anthropogen entstanden

ansehen.

Daß auch die Waldbrandhypothese nicht unwidersprochen ist, zeigt eine Veröffentlichung von Laflamme und Hites.[48] Blumers Interpretation[44] der Quelle der PAH in Sedimenten als von Waldbränden herkommend wird als Trugschluß bezeichnet, denn die Verbrennungstemperatur sei nicht einheitlich, und auch die Zusammensetzung im Sediment bleibe nicht so, wie sie zu Anfang der Sedimentation gewesen war.

Es erscheint ihnen vernünftig, einen natürlichen Mechanismus anzunehmen, welcher die homologe Verteilung der PAH nach der Deposition im Boden oder Sediment verändern könnte. Eine Möglichkeit wäre die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der höher alkylierten gegen die unsubstituierten PAK. Es wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Nachdem die Luftpartikel sich auf dem Boden bzw. dem Sediment niedergeschlagen haben, lösen sich die niedrigsten Homologe sowie die unsubstituierten PAK nach und nach in der Wasserphase in umgekehrter Funktion zu der Zahl ihrer Kohlenstoffatome. Die verbleibenden Spezies akkumulieren auf den Teilchen und im Sediment, daher fehlen die niedrigsten Homologen, und daher nimmt die relative Häufigkeit der höheren zu. Natürlich gäbe es noch andere Möglichkeiten, wie die Zusammensetzung sich verändern könnte: bevorzugte Bioakkumulation der höheren Homologe, bevorzugter Abbau der niedrigen Homologen, oder die bevorzugte Verdampfung der niederen Homologen. Wenn man den Mechanismus, welcher die Zusammensetzung, die homologe Verteilung, verändert, kennen würde, so könnte man die beobachteten Verteilungen korrigieren und hätte dann eine Indikation für die PAK-Quelle. Wären diese Effekte klein oder nichtexistent, so würde die homologe Verteilung ein empfindli-

cher Indikator für den Ursprung der PAK sein.[48]

Allerdings sprechen Laflammes und Hites' Argumente nicht zwangsläufig gegen die Waldbrandhypothese.

Die Alkylhomologverteilung wurde als eine Methode vorgeschlagen, um anthropogene von natürlichen Quellen zu unterscheiden.[45] Laflamme und Hites stellen sie jedoch wegen möglicher Modifizierungsmechanismen nach der Deposition in Frage.

Auch einige organische Mineralien enthalten PAK, z. B. Idrialit und Curtisit. Deren Zusammensetzung ist ebenfalls komplex, sie enthalten mehrere hundert PAK. Die Verteilung der alkylsubstituierten PAK ähnelt etwas der in Böden und jungen Sedimenten. Unsubstituierte sind bevorzugt. Die Alkyllänge ist nicht sehr ausgeprägt. Das Alkyl-PAK-Muster ist anders als bei Holzfeuern: Es muß eine Pyrolyse bei höherer Temperatur gegeben haben, die aber dennoch tiefer als in Motoren und Öfen gewesen sein muß. Das Benzolringarrangement in den organischen Mineralien ist von dem anderer Quellen verschieden. Es gibt weniger Cluster[a] als gewöhnlich in Böden, Sedimenten, Holzteer, Tabakrauch, Petroleum und Autoabgasen. In Idrialit und Curtisit finden sich häufig anguläre[b] PAK. Cluster können "überleben", wenn sie nicht oder nur wenig hohen Temperaturen ausgesetzt waren. Da sie in Idrialit und Curtisit fehlen, waren diese Mineralien möglicherweise lange Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt.[46]

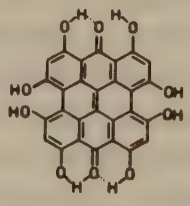
Die Entstehung der Minerale kann man sich folgendermaßen denken: Sedimente, welche organische Materie enthielten, wurden

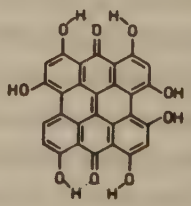
---

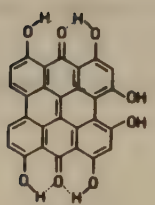
[a] wie Benz(a)pyren, Coronen u. a.; [b] wie Phenanthren, Chrysen, Picen

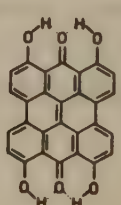
durch Erdkrustenbewegungen in Schichten gebracht, die tiefer liegen, als die Schichten, wo Petroleum gebildet wird. Die Temperaturen betrugen dabei 400-500 °C. Organisches Material wurde zerstört, die Bestandteile umgeordnet und stabilisiert. Ein Produkt daraus ist Graphit, welches am Entstehungsort verbleibt. Kohlenwasserstoffe und PAK bleiben lange genug am Ort, um weniger stabile Kohlenwasserstoffe verschwinden zu lassen. Der Rest wandert dann mit Kohlenwasserstoffgasen an die Oberfläche, unter anderem auch mit Mineralwässern und Quecksilbererzen. Entlang des Wanderungsweges erfolgt eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation, wodurch die verschiedenen organischen Mineralien gebildet werden.[46]

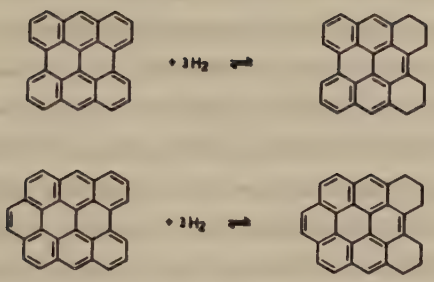
In Fossilien findet man PAK, die sich von Pigmenten ableiten lassen. Auf diese Weise werden aus den Fringeliten, Pigmenten, die in Crinoiden (fossilen Seelilien) vorkommen, bestimmte PAK mit teilweiser Coronenstruktur gebildet.[49] Sie entstehen wahrscheinlich nicht durch Pyrolyse, sondern aus biochemisch gebildeten Substanzen in einer reduzierenden Umgebung. Es ist nur mehr der Kern übrig.











Reduktion von Aromaten

In zwei Bodenproben, von South Carolina und Yosemite, fanden Laflamme und Hites[48] bemerkenswerte Abweichungen von der normalen PAK-Verteilung. In der South-Carolina-Probe fanden sie eine Prädominanz von alkylierten Phenanthrenen, vornehmlich C_2- und C_4-substituiert. Wenn auch die Alkylphenanthrenverteilung ähnlich wie in Petroleum ist, so sind es doch nicht die anderen alkylierten PAK. Dies und die Tatsache, daß der Probenort fern von jeder Quelle an Öl liegt, läßt darauf schließen, daß das Vorkommen der PAK in dieser Probe nicht auf einer Ölkontamination beruht.

Es wurde 1-Methyl-7-isopropylphenanthren (Reten) gefunden. Es kommt in Kiefernharz und in versteinerten Kiefern vor und ist ein Resultat der Dehydrierung von Abietinsäure, welche der Hauptbestandteil von Kiefernharz darstellt. Das C_2-alkylierte Phenanthren ist wahrscheinlich 1.7-Dimethylphenanthren (Pimanthren), das Dehydrierungsprodukt der Pimarinsäure, einem ande-

ren Bestandteil des Kiefernharzes. Da ebenfalls Dehydroabietinsäuremethylester gefunden wurde, scheint sicher zu sein, daß die Quelle für Reten und Pimanthren im Harz von dem umgebenden Kiefernwald zu sehen ist. (Diese Verbindungen wurden von Simoneit auch in Tiefseesedimenten gefunden.[50]) Auf Grund dessen wurde ebenso eine Bodenprobe vom Yosemite-Nationalpark analysiert, wo ebenfalls Kiefernwald vorkommt. Viele der hier aufgefundenen Verbindungen können in ein Abbauschema der Abietinsäure zum Reten eingeordnet werden, wenn auch dieses Schema hypothetisch ist. Beide Proben (South Carolina, Yosemite) sind voneinander sehr verschieden: während die Yosemite-Probe eine sehr komplexe Zusammensetzung besitzt, zeigt die South-Carolina-Probe nur Dehydroabietinsäuremethylester, Reten und Pimanthren!

Der normale Prozentsatz an $C_{20}H_{12}$-PAH in Sedimentproben beträgt 25-45 % der gesamten unsubstituierten PAH, größtenteils Benzofluoranthene und Benzpyrene. In Proben vom Amazonasgebiet betrug er jedoch 94-97 %! Der Anteil der Benzofluoranthene und Benzpyrene lag hier bei nur 3 %. Der Rest, nahezu alles PAH-Material in diesen Proben, war Perylen. Dies kann nicht durch Verbrennungsvorgänge erklärt werden. Funde von Perylen gibt es auch in anderen Gegenden der Welt. Es wurde gefunden, daß die Perylenkonzentration mit der Tiefe zunimmt, was einen In-situ-Bildungsmechanismus nahelegen würde.[51-54] Andere haben aber solche Zunahme mit der Tiefe in einem Bereich von 11 bis 196 m nicht gefunden.[55] Daraus folgt entweder ein anderer Bildungsmechanismus oder die Synthese ist in 11 m Tiefe vollständig abgeschlossen. Orr und Grady[51] und Aizenshtat[52] schlagen vor,

daß die Reduktion von Pigmenten wie Erythroaphinpigmenten und 4.9-Dihydroxyperylen-3.10-chinonpigmenten Perylen ergeben würde. Diese Pigmente sind in Insekten und in Pilzen gefunden worden. Da diese Pigmente sehr oxydationsempfindlich sind, stellen Orr, Grady[51] und Aizenshtat[52] die Hypothese auf, daß die Transformation in Perylen ihre rasche Ablagerung in reduzierende Sedimente erfordert. Diese Hypothese wurde von Laflamme und Hites an Hand einiger nichtreduzierender Proben aus dem Amazonasgebiet geprüft:[48] Es konnte kein Perylen festgestellt werden. Es scheint also, als ob Perylen mehr durch einen In-situ-Bildungsmechanismus als durch eine direkte Ablagerung in das Sediment gebildet würde. Allerdings gibt es noch einige Diskrepanzen wie das Fehlen der Zunahme von Perylen mit der Tiefe im Lake Biwa[55] und die Tatsache, daß diese Chinonpigmente, wie sie als Vorläufer des Perylens angegeben werden, nicht sehr häufig vorkommen.[56] Jedoch erfordern die von allen Autoren gefundenen hohen Perylenkonzentrationen eine sehr gewöhnliche und häufig vorkommende Vorstufe.

Weiterhin wurde für Phenanthrene (sie kommen auch in Petroleum vor) die Bildung durch Dehydrierung von Sterolen vorgeschlagen.[57] Die Struktur von pentacyclischen und tetracyclischen PAH legen als Vorläufer Triterpenoide nahe. Es scheint nun, als ob die Aromatisierung einiger natürlicher Verbindungen schneller vonstatten ginge (Jahrzehnte), als allgemein angenommen wird.

In Cariaco-Trench- und Amazonas-Sedimentproben ließen sich zwei Serien von tetra- und pentacyclischen KW mit di-, tri- und tetraaromatischen Ringgliedern nachweisen.[58] Strukturen sind in Abb. 1 angegeben.

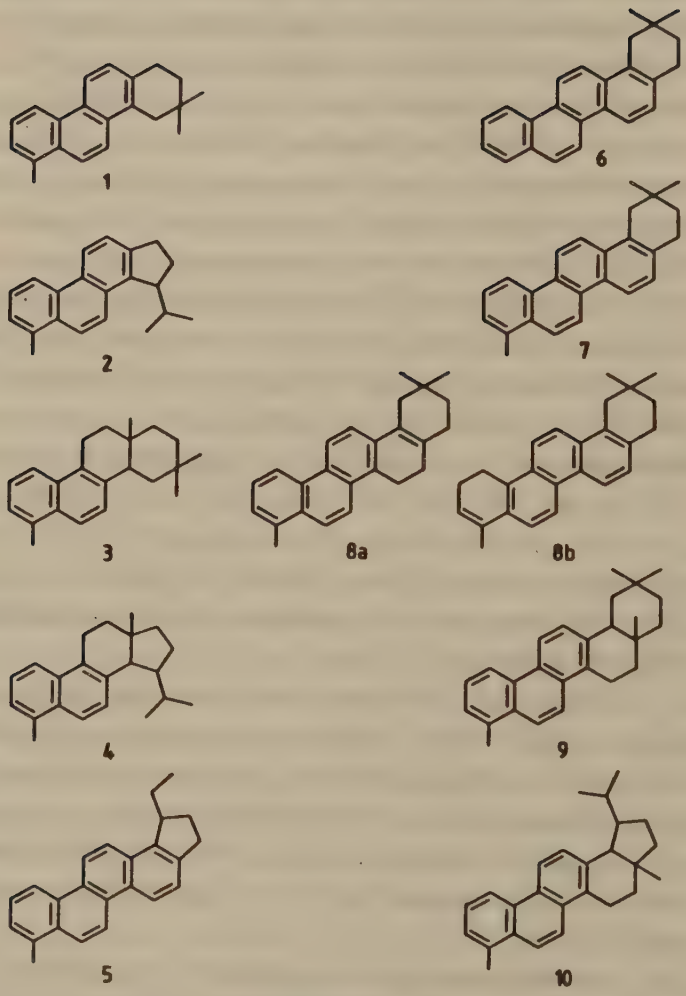


Abb. 1: Tetra- und pentacyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Amanozas- und Cariaco-Trench-Sedimenten

Zum Beispiel kommt die Struktur **1**, je nach Fundort, in einem Gehalt von 10 bis 100 ppb vor.

Die Strukturen der gefundenen Verbindungen lassen ihre mögliche Herkunft von pentacyclischen Triterpenoiden erkennen. Als hypothetische Vorstufen lassen sich ß-Amyrin (Abb. 2) und Lupeol (Abb. 3) nennen, die in Brasilianischen Gummibäumen (Kautschukbäumen) nahe dem Amazonas vorkommen[59].

Mögliche Aromatisierungsschemata zeigen die Abb. 2 und 3. Allerdings sind sie noch unbewiesen.

Es wäre auch denkbar, daß jede der 10 gefundenen Komponenten ihre eigene Vorstufe besäße. Beispielsweise könnten sich aus Lanosterol über Aromatisierung und Abbau Struktur **2** und **4** bilden, ohne daß ein Abbau eines pentacyclischen Triterpenoids erforderlich wäre.

Davon abgesehen scheinen die 10 Strukturen nach Meinung von Laflamme und Hites[58] zu zeigen, daß die Aromatisierung gewisser natürlich vorkommender Verbindungen sowohl schnell vor sich geht als auch in Sedimenten weitverbreitet ist.

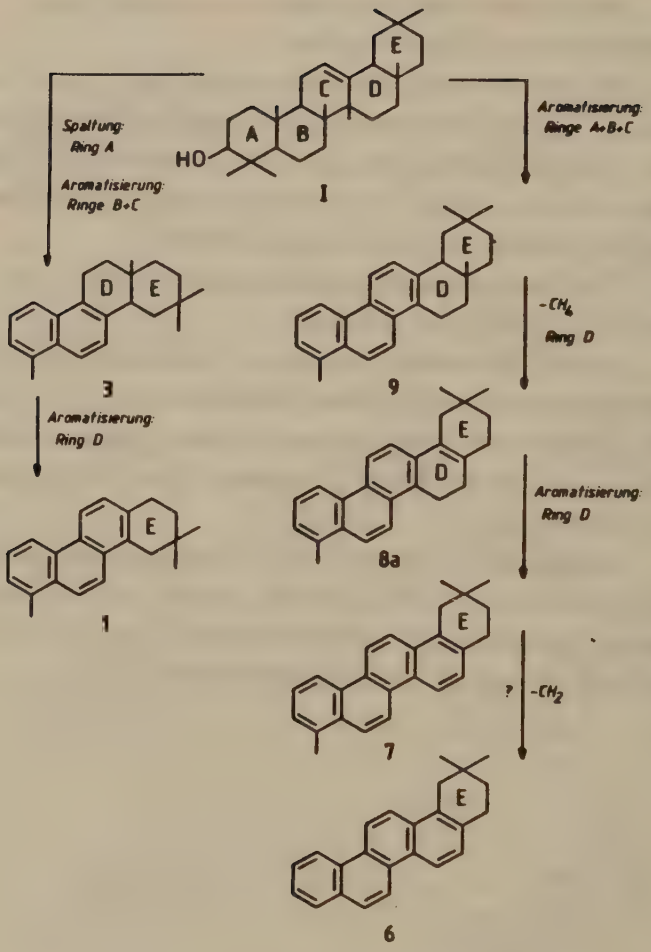


Abb. 2: Hypothethisches Aromatisierungsschema für β-Amyrin in Sedimenten

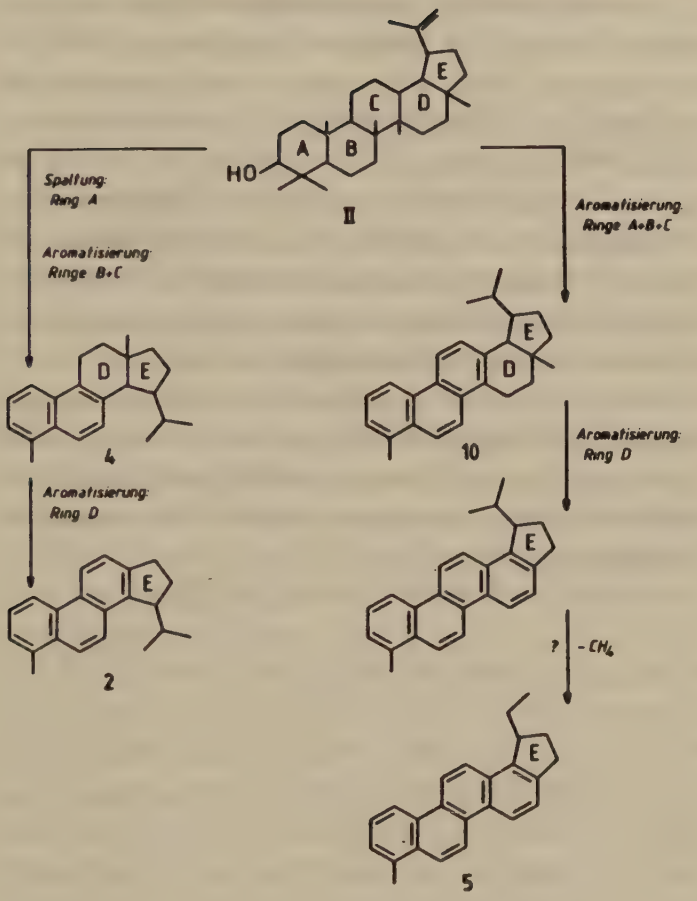


Abb. 3: Hypothethisches Aromatisierungsschema für Lupeol in Sedimenten

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es bis heute kontroverse Meinungen zum Thema einer Biosynthese von PAK gibt. Die Hauptmenge an PAK wird sicherlich durch zivilisatorische Aktivitäten, vor allem Verbrennung von fossilen Materialien, erzeugt.[48,60] Sie gelangen in die Atmosphäre und von dort mit den Niederschlägen in die Sedimente und Böden und die Gewässer.

Allerdings werden auch PAK ohne menschliches Zutun gebildet, wie am Beispiel der spontanen Waldbrände, des Vulkanismus, der geochemische Bildung, der Phenanthrene aus Kiefernharzen und des Perylens aus fossilen Pigmenten zu sehen ist.

Auf Grund der nach wie vor ungeklärten Biosynthesefrage wurde in der vorliegenden Arbeit unter anderem versucht, einen Hinweis auf mögliche biosynthethische Bildung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Faulung von Klärschlämmen zu finden.

B. UNTERSUCHUNGEN VON UMWELTPROBEN AUF PAK

I. Aufgabenstellung

Organische Verbindungen, ob natürlicher oder zivilisationsbedingter Herkunft, sind bestimmten Transportphänomenen in Wasser, Luft und Boden unterworfen, die ähnlich denen anorganischer Verbindungen sein können. Während die menschliche Aktivität bei letzteren im wesentlichen eine Umverteilung natürlich vorkommender Stoffe bewirkt, sind die organischen zusätzlich biotischen oder abiotischen Abbaureaktionen bis hin zur Mineralisierung, also Überführung in z. B. CO_2 und H_2O, unterworfen. Die Abbaugeschwindigkeit zusammen mit der Produktionshöhe bestimmt, neben anderen Faktoren, ob und in welchen Mengen bestimmte anthropogene organische Substanzen in unserer Umwelt nachgewiesen werden können.

Da es mehrere 10000 industriell produzierte organische Stoffe und eine Vielzahl unbeabsichtigt bei technischen Prozessen entstehende organische Verbindungen gibt, ist es bisher nicht möglich, über den Verbleib all dieser Stoffe und ihre Konzentration in der Umwelt hinreichend Auskunft zu geben. Selbst über Stoffe, deren Schadwirkung auf Mensch und Umwelt erkannt wurde, liegen oft nur lückenhafte Kenntnisse in dieser Hinsicht vor. Aufgabe der analytischen Chemie ist es, solche als gefährlich erkannte Substanzen in der Umwelt zu erfassen und ihre Konzentration zu bestimmen.

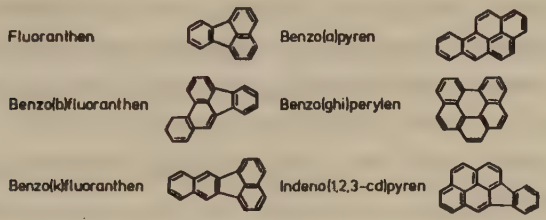
Abwasser kann man als ein Sammelbecken für anthropogene Abfälle betrachten, die nicht primär in die Luft emittiert oder

als Müll gesammelt werden. Der bei der Abwasserbehandlung anfallende Klärschlamm enthält daher die in Wasser wenig löslichen organischen Schadstoffe, die aus technologischen Prozessen, Straßenabrieb, Luftstaub, Haushalten, landwirtschaftlicher Tätigkeit usw. in die Umwelt gelangen und in der biologischen Reinigungsstufe nicht und nur unvollständig abgebaut werden können. Klärschlamm stellt daher eine geeignete Sammelmatrix für die Beurteilung der globalen und örtlichen Belastung der Umwelt durch karzinogene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe dar. Ähnliches gilt für Sedimente aus Flüssen und Seen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen Überblick über die Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Neckarsedimenten, Sedimenten aus Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau sowie in Klärschlämmen, Zu- und Abläufen aus Kläranlagen des Einzugsgebiets des oberen Neckars zu erhalten. Daneben sollte versucht werden, die Frage einer eventuellen Biosynthese der PAK zu beantworten.

II. Untersuchungsumfang

Bestimmt wurden die polycyclischen aromatischen Verbindungen Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen+, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren+, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren+:[a]



Diese Verbindungen zeigen unter bestimmten Bedingungen starke Fluoreszenz, während andere PAK unter denselben Bedingungen nicht oder nur schwach fluoreszieren. Dies erlaubt eine selektive Bestimmung dieser 6 Komponenten nach der Trennung mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie auch dann, wenn im Analysensystem keine vollständige Abtrennung von anderen PAK erreicht wird. Die untersuchten PAK sind auch die sechs Verbindungen, die nach den Ausführungsbestimmungen[61] zur Trinkwasserverordnung[62] vom 31. 1. 1975 in Trinkwasserproben bestimmt werden müssen, deren Grenzwert auf 250 ng/l C festgelegt wurde.

+ Diese Verbindungen zeigen karzinogene Eigenschaften.

a) Abkürzungen: FL, BbFL, BkFL, BaP, BPER, IP.

III. Herkunft und Auswahl der Proben

1. Sedimente von Neckar, Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau

Die Proben wurden von Prof. Dr. German Müller, Institut für Sedimentforschung Heidelberg, zwischen April und Juni 1979 entnommen[63] und uns zur Verfügung gestellt. Es wurden 47 Sedimentproben aus dem Neckar, 21 Sedimentproben aus den Nebenflüssen und je 6 Sedimentproben aus dem Rhein und der Donau untersucht. Die Proben stammten jeweils aus den oberen 2 - 3 cm der Sedimentschicht und wurden in Aluminiumgefäßen tiefgekühlt geliefert.

2. Sedimentkerne aus Stauhaltungen des Neckars

Von Prof. Dr. Ulrich Förstner, Institut für Sedimentforschung, Heidelberg, wurden uns 5 Sedimentkerne zur Verfügung gestellt, die im April 1979 aus verschiedenen Stauhaltungen des Neckars entnommen worden waren. Bezüglich des genauen Zeitpunkts und der Art der Probennahme wird auf den Bericht von Förstner und Mitarbeiter[64] zur Schwermetallbestimmung in diesen Proben verwiesen.

3. Klärschlämme aus Kläranlagen des Einzugsgebiets des oberen Neckars.

Mindestens je eine Klärschlammprobe aus 54 Kläranlagen im Bereich der Wasserwirtschaftsämter Reutlingen und Rottweil wurde untersucht, außerdem mindestens eine Probe des jeweiligen Kläranlagenablaufs. In jeder Kläranlage wurden Proben aller anfallenden Schlammsorten (Frischschlamm, Belebtschlamm, Faulschlamm) entnommen (Probennahme: Inst. Dr. Jäger, Tübingen). (Insgesamt wurden 289 Proben untersucht.)

4. Proben aus der Kläranlage Tübingen

In der Kläranlage Tübingen wurden in der Zeit vom 25. 5. bis zum 26. 11. 1980 dreizehnmal Proben (Schlämme, Zu- und Abläufe) in etwa zweiwöchigem Abstand in der Art entnommen, daß die Probennahme an verschiedenen Werktagen erfolgte. In der Woche vom 6. bis zum 10.10.1980 wurden in der Kläranlage Tübingen täglich Proben entnommen (93 Proben). Außerdem wurden in einer zweiten Serie ebenfalls täglich in der Zeit vom 25.11.1981 bis zum 6.2.1982 Frisch- und Faulschlammproben gezogen (mit Ausnahme vom 25.-27.12.1981 und 1.-6.1.1982 sowie der Sonntage; 114 Proben).

5. Wasserproben des Neckars

Im Sommer 1979 wurden im Stauwehr Tübingen sowie oberhalb und unterhalb der Staustufe Aldingen je eine Wasserprobe entnommem (3 Proben).

Insgesamt wurden also 579 Proben auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht.

IV. Probenaufbereitung

1. Sedimentproben und Klärschlammproben

Die feuchten Sedimentproben, die bis zum Untersuchungsbeginn bei -28 °C aufbewahrt wurden, werden gefriergetrocknet. 340 ml Klärschlamm (Feststoffgehalt 2 - 5 %) werden 10 min. bei 6000 U/min zentrifugiert. Das abgesetzte Material wird anschließend ebenfalls gefriergetrocknet. 2 g der gefriergetrockneten Sediment- bzw. Klärschlammprobe werden im Mörser zerrieben bzw. gemahlen und anschließend dreimal 1 h mit je 80 ml Cyclohexan unter Rühren extrahiert. Nach Filtration werden die vereinigten Extrakte am Rotationsverdampfer bei 30 °C zur Trockne gebracht und in 5 ml Methanol/Benzol (1 : 1) aufgenommen. (In vielen Fällen wird hierbei die Bildung eines gut absetzbaren PAK-freien schwarzgefärbten Niederschlags beobachtet.) Die zweite Tübinger Klärschlammprobenserie wurde etwas modifiziert behandelt: Die Proben wurden mittels der Heißextraktionsmethode in der Soxhlet-Apparatur mit 150 ml Hexan/Aceton 3 h extrahiert. Diese Extraktionszeit erwies sich als ausreichend, wie Tab. 1 zeigt. (Es wurden die Höhen (in mm) zweier repräsentativer Peaks (Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)-fluoranthen) gemessen und verglichen.)

Wie man sieht, wird durch die Heißextraktion etwas mehr gewonnen, doch liegt dies durchaus im Rahmen des Fehlerbereichs der Analytik. Die zweite Methode bringt außerdem gegenüber der ersten eine Zeitersparnis, denn häufig filtrieren die Proben sehr langsam. Die Mischung Hexan/Aceton 1:1 erwies sich als am günstigsten zur Extraktion.

Tab. 1: Heißextraktion: Bestimmung der nötigen Extraktionszeit.

Proben: Frischschlamm (Fr) und Faulschlamm (Fl) KA Tübingen vom 7.12.81; Höhenauswertung in mm
Extraktion mit Hexan/Aceton 1:1 bzw. Cyclohexan (CH)

	Extraktionszeit	BbFL	BkFL	Faktoren BbFL	Faktoren BkFL	Bemerkung
	Fr					
a	2 h	95	58			
b	4 h	98	59	1.03	1.02	b:a
c	CH Rühren	75	50	0.77	0.85	c:a
	Fl					
d	2 h	117	69			
e	4 h	119	71	1.02	1.03	e:d
f	CH Rühren	98	61	0.82	0.86	f:d
g	CH Soxhlet	100	61	0.98	1.00	g:f

2. Wasserproben

Wasserproben aus Zu- und Abläufen von Kläranlagen sowie Neckarwasserproben werden direkt der Extraktion unterworfen. 970 ml der Probe werden dreimal mit je 50 ml Cyclohexan in einem 1-l-Meßkolben unter Rühren mittels eines Magnetrührers extrahiert. Da sich in den meisten Fällen bei den hier untersuchten Proben die Cyclohexanphase in Form einer Emulsion abschied, wurde diese durch Zentrifugieren bei 6000 U/min ge-

trennt. Die vereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer bis auf ein Volumen von etwa 1 ml eingeengt. Die Probe wird unter zweimaligem Nachspülen mit je 1 ml Cyclohexan in ein 5 ml Probengläschen mit Schraubverschluß überführt. Das Cyclohexan wird im Stickstoffstrom abgeblasen oder in einem SpeedVac Concentrator im Vakuum abgezogen und die PAK in 100 µl Methanol-Benzol (1 : 1) aufgenommen.

V. Analysenverfahren

1. Angewandtes Verfahren

Das folgende Verfahren läßt sich routinemäßig auf die Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe anwenden. Die nach der Probenvorbereitung erhaltenen Lösungen werden direkt der Analyse mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie unterzogen.[a] Hierzu werden jeweils 20 µl der Probenlösung über einen automatischen Probenaufgeber (WISP, Fa. WATERS) auf eine LiChrosorb-Fertigsäule (RP-18, 5 µm Korngröße) der Fa. Knauer (12,5 x 3,4 cm) gegeben. Als Fließmittel wird Methanol/Wasser (9:1) bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,2 ml/min verwendet. Die Detektion der PAK erfolgt mit einem Aminco-Filterfluorimeter, der mit einem Interferenzfilter von 365 nm und einem Kantenfilter von 408 nm ausgerüstet ist.[65]

---

a) Allerdings erweist sich eine Vorreinigung über eine Aluminiumsäule als vorteilhaft, da dadurch vermieden wird, daß die Säule rasch verstopft.

Unter diesen Bedingungen erhält man bei der Analyse eines Standardgemisches der 6 PAK (Fer-A-Pol-Mischung der Fa. Ferak bzw. deren Nachfolger, die Laborat GmbH, Berlin) das in Abb. 4 dargestellte Chromatogramm.

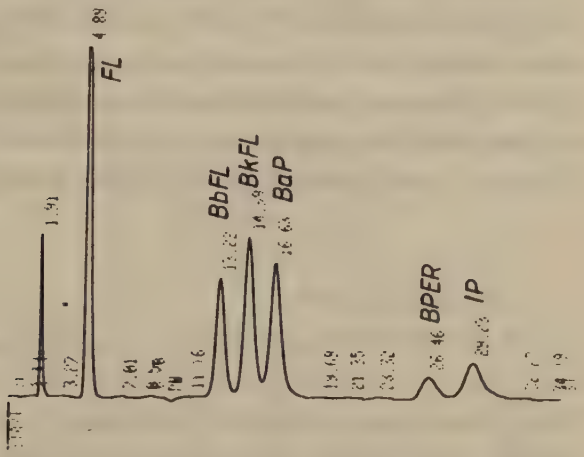


Abb. 4: Chromatogramm der Ferapol-Standardlösung

Die Fer-A-Pol-Mischung wird als externer Standard zur Eichung benutzt und enthält folgende Mengen an PAK in 1 µl: Fluoranthen: 10 ng, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren je 2 ng. Zur Eichung werden 10 µl mittels WISP aufgegeben und ausgewertet.

Nicht alle RP-18-Fertigsäulen ergeben bei Raumtemperatur eine einwandfreie Auftrennung von Benzoperylen und Indenopyren. Durch geringfügiges Absenken der Säulentemperatur kann jedoch bei allen Fertigsäulen eine Trennung dieser beiden Komponenten

erreicht werden. Alle Analysen wurden deshalb bei einer Säulentemperatur von 18 °C durchgeführt. Die Säule befand sich zu diesem Zweck in einem von thermostatisiertem Wasser durchströmten Glasrohr.

Die Aufzeichnung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit einem Integrator SP 4100 der Fa. Spectra Physics bzw. einem Integrator HP 3390A von Hewlett Packard unter gleichzeitiger Peakhöhen- und Peakflächenauswertung, wobei, auf Grund der insbesondere bei Klärschlammproben auftretenden Untergrundfluoreszenz, die Peakhöhenauswertung bessere Ergebnisse brachte.

2. Reproduzierbarkeit

Um die Fehlerbreite der Analytik zu bestimmen, wurden je eine Frisch- und Faulschlammprobe fünfmal der gleichen Prozedur (Probenvorbereitung und Analyse) unterworfen und aus den Daten für jeden Polycyclus und die Summen Mittelwerte mit den relativen Standardabweichungen errechnet (Tab. 2 und 3).

Die beste Reproduzierbarkeit zeigen im ganzen die Faulschlämme gegenüber den Frischschlämmen. Bei den Werten für Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(a)pyren sind die Fehler in beiden Schlammsorten in etwa gleich. Große Unterschiede gibt es bei den letzten PAK (Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren), besonders das Benzo(ghi)perylen in den Frischschlämmen ist auf Grund von Integrationsschwierigkeiten nur ungenau bestimmbar: ± 29 %! Generell kann man annehmen, daß die Genauigkeit der PAK-Analyse im Zehnprozentbereich liegt.

Tab. 2: Reproduzierbarkeit Frischschlamm

Nr.	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
1	2.90	2.57	0.88	1.84	3.99	1.34	13.52
2	2.74	2.31	0.80	1.64	2.39	1.51	11.39
3	3.48	2.75	0.93	1.98	2.49	1.64	13.27
4	2.78	2.36	0.81	1.68	2.53	1.38	11.54
5	2.86	2.44	0.79	1.73	1.98	1.38	11.18
Mittelwert:	a	b	c	d	e	f	g

Mittelwert ± Standardabweichung: rel. St.

a) 2.95 ± 0.30: ± 10.2 %
b) 2.49 ± 0.18: ± 7.1 %
c) 0.84 ± 0.06: ± 7.2 %
d) 1.77 ± 0.14: ± 7.8 %
e) 2.68 ± 0.77: ± 28.6 %
f) 1.45 ± 0.12: ± 8.6 %
g) 12.18 ± 1.12: ± 9.2 %

Tab. 3: Reproduzierbarkeit Faulschlamm

Nr.	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
1	5.95	4.20	1.49	2.58	3.56	2.99	20.77
2	6.05	4.24	1.48	2.61	4.41	2.59	21.38
3	5.53	3.91	1.38	2.42	3.91	2.41	19.56
4	6.08	4.39	1.52	2.71	3.93	2.76	21.39
5	6.85	4.82	1.64	3.07	4.32	3.13	23.83
Mittelwert:	a	b	c	d	e	f	g

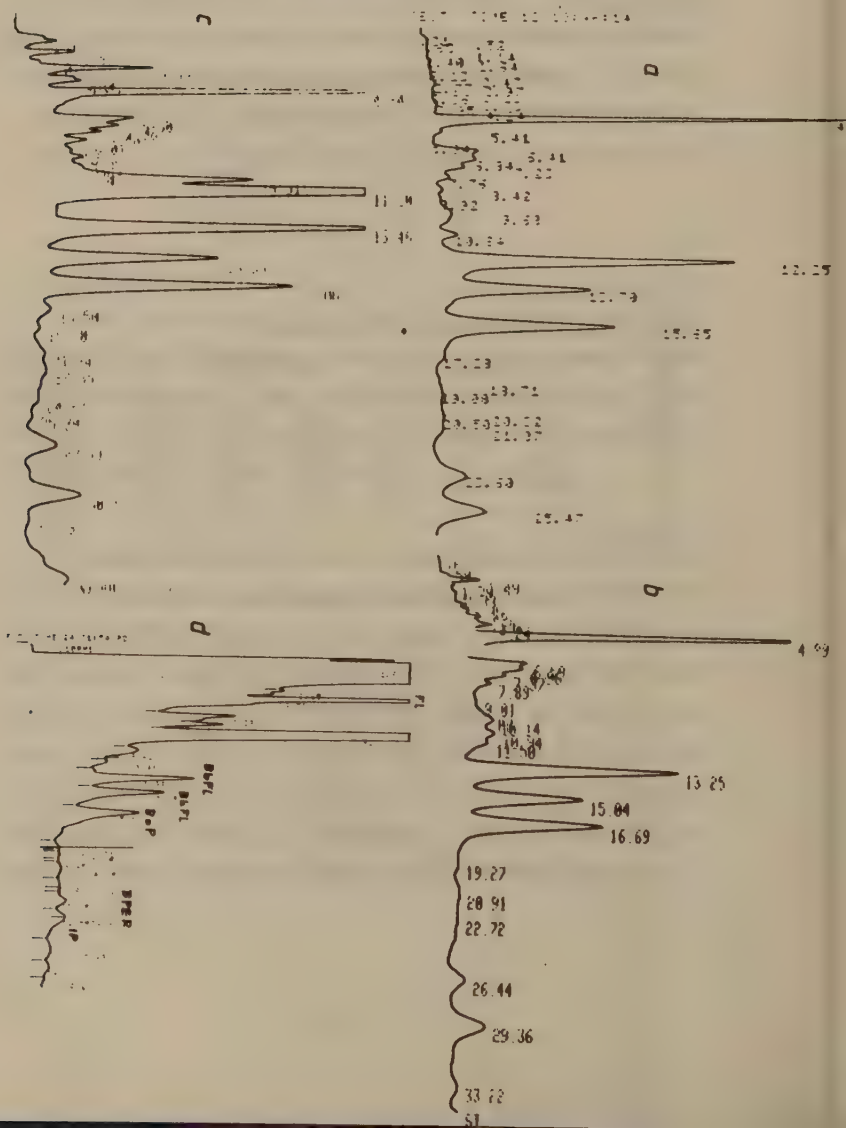
Mittelwert ± Standardabweichung : rel. St.

a) 6.09 ± 0.48: ± 7.8 %
b) 4.31 ± 0.33: ± 7.7 %
c) 1.50 ± 0.09: ± 6.2 %
d) 2.68 ± 0.24: ± 9.1 %
e) 4.03 ± 0.34: ± 8.6 %
f) 2.78 ± 0.29: ± 10.5 %
g) 21.39 ± 1.56: ± 7.3 %

VI. Ergebnisse und Diskussion

Vorweg seien einige typische Chromatogramme gezeigt:

Abb. 5: Chromatogramme von a) Sediment,
b), c) Klärschlamm, d) Klärablauf



Auffallend ist, wie ähnlich sich die Chromatogramme des Sediments (Neckar) und des Klärschlammes sind. Auch die der anderen Sedimente zeigen das gleiche Muster, das auch für alle Schlammsorten typisch ist. Die zwei Peaks vor dem Benzo(b)fluoranthen-Peak in Beispiel c) tauchen in fast allen Klärschlammproben auf, in der zweiten Tübinger Probenserie fehlen sie jedoch häufig. Das Chromatogramm einer Ablaufprobe zeigt Abb. 5d. Bei den Wasserproben sind die Peakmuster nicht so einheitlich wie bei den Schlämmen und Sedimenten. Hier variieren die Konzentrationen über weite Bereiche. In etwa ist dies Chromatogramm dennoch typisch für die Wasserproben.

1. Neckarsedimente

Die Einzelergebnisse der Bestimmungen der 6 PAK mit den jeweiligen Summen in den 47 Sedimentproben des Neckars sind in der Tabelle 4 in mg/kg gefriergetrockneter Probe angegeben. Der Wassergehalt betrug vor der Gefriertrocknung ca. 50 %. Die Probennummern entsprechen den in der Karte (Abb. 6) eingezeichneten Zahlen.

Die Konzentrationen der einzelnen PAK variieren in den 47 Proben um etwa den Faktor 5. So beträgt z. B. der Benzo(a)pyren-Gehalt der Proben zwischen 0,78 mg/kg (Probe Nr. 43, Oberndorf-Aistaig) und 3,85 mg/kg (Probe Nr. 45, Rottweil). Auch bei den anderen PAK und bei der Summe der 6 PAK findet man Konzentrationsschwankungen in ähnlichen Größenordnungen. Die PAK-Summen sind graphisch in den Abb. 6 und 7 dargestellt.

In der Abb. 6 sind die Summen der PAK an den Entnahmeorten der Proben in den Flußverlauf eingezeichnet. Die beiden höchsten Summenwerte wurden in den Proben von Tübingen

(21,80 mg/kg) und Rottweil (21,74 mg/kg) ermittelt, während die beiden niedrigsten Werte in Proben von Rockenau (4,55 mg/kg) und Hirschhorn (4,85 mg/kg) gefunden wurden.

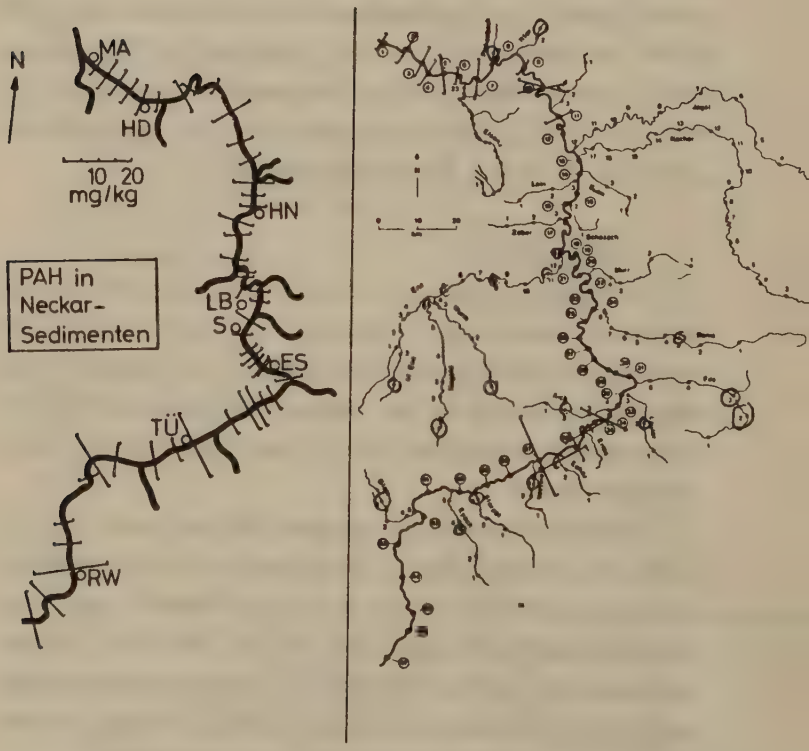


Abb. 6: PAH in Neckarsedimenten

Tab. 4: PAH-Gehalte in Neckarsedimenten

Nr.	Probe	Fluß-km	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
1	Feudenheim	6.2	1.72	1.27	0.49	0.93	0.83	0.63	5.87
2	Ilvesheim	12.2	3.75	1.82	0.79	1.40	1.21	1.07	10.04
3	Schwabenheim	18.0	3.06	1.83	0.76	1.51	1.14	0.99	9.29
4	Wieblingen	22.5	2.66	1.69	0.67	1.31	1.44	0.92	8.69
5	Heidelberg	26.1	3.34	2.04	0.88	1.58	1.29	1.10	10.23
6	Neckargmünd	30.9	1.99	1.27	0.51	1.00	0.83	0.70	6.30
7	Neckarsteinach	39.3	3.90	2.22	0.89	1.82	1.44	0.96	11.23
8	Hirschhorn	47.7	1.46	1.00	0.41	0.80	0.68	0.50	4.85
9	Rockenau	61.4	1.16	1.00	0.41	0.80	0.68	0.50	4.55
10	Guttenbach	72.2	3.90	2.94	1.16	1.92	1.90	1.25	13.07
11	Neckarzimmern	85.9	2.33	1.61	0.60	1.21	1.14	0.79	7.68
12	Gundelsheim	93.9	2.09	1.44	0.53	1.00	1.02	0.70	6.78
13	Kochendorf	103.9	3.55	2.53	1.02	1.66	1.67	1.23	11.66
14	Neckarsulm	107.1	2.22	1.42	0.64	1.09	1.06	0.75	7.18
15	Heilbronn	113.6	2.95	1.46	0.85	1.18	0.95	0.70	8.09
16	Horkheim	117.5	4.04	2.04	0.91	1.70	1.36	0.96	11.01
17	Lauffen	125.2	2.74	1.50	0.63	1.13	1.14	0.75	7.89
18	Besigheim	136.8	2.73	1.41	0.50	1.06	1.17	0.75	7.62
19	Hessigheim	143.0	2.16	1.17	0.50	0.92	0.91	0.61	6.27
20	Pleidelsheim	150.1	2.44	1.17	0.52	0.97	0.87	0.59	6.56
21	Beihingen	153.1	2.77	1.35	0.72	1.03	0.91	0.57	7.35
22	Marbach	158.8	2.38	1.23	0.47	0.94	0.80	0.55	6.37
23	Poppenweiler	165.0	2.09	1.11	0.48	0.86	0.72	0.50	5.76
24	Aldingen	172.0	3.49	1.90	0.71	1.36	1.44	1.05	9.95
25	Hofen	176.3	2.08	1.28	0.46	0.97	0.83	0.61	6.23
26	Cannstatt	182.7	2.00	1.25	0.46	0.99	0.83	0.61	6.14
27	Untertürkheim	186.5	2.86	1.65	0.61	1.28	1.06	0.81	8.27
28	Obertürkheim	189.5	2.32	1.25	0.41	1.02	0.80	0.61	6.41
29	Esslingen	194.0	2.74	1.56	0.79	1.14	0.86	0.76	7.85
30	Oberesslingen	194.8	1.89	1.34	0.51	0.94	0.82	0.65	6.15

Tab. 4: PAH-Gehalte in Neckarsedimenten (Fortsetzung)

Nr.	Probe	Fluß-km	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
31	Deizisau	199.6	2.62	1.62	0.63	1.17	1.03	0.79	7.86
32	Wendlingen alte Brücke		2.55	1.53	0.65	1.21	0.91	0.71	7.56
33	Unterensingen, Wehr bei Wassermühle		2.38	1.39	0.67	1.08	0.78	0.63	6.93
34	Nürtingen, Wehr		4.53	2.66	1.23	1.84	1.64	1.28	13.18
35	Neckartailfingen, oberes Wehr		4.70	2.53	1.01	1.95	1.38	1.20	12.77
36	Pliezhausen Wehr bei der Brücke		2.86	1.49	0.60	1.19	0.82	0.71	7.67
37	Tübingen, Wehr		8.37	4.21	1.54	3.76	2.24	1.68	21.80
38	Kiebingen Wehr beim Kraftwerk		2.17	1.59	0.51	1.02	0.78	0.52	6.59
39	Bad Niedernau 300 m oberhalb des Wehrs		3.94	2.00	0.89	1.58	1.38	0.92	10.71
40	Börstingen Wehr der Lohmühle		3.55	1.92	0.92	1.42	1.12	0.82	9.75
41	Horb, Wehr		7.93	3.62	1.41	1.59	2.03	1.47	18.05
42	Fischingen Straßenbrücke, Ortsausgang		2.23	1.05	0.46	0.87	0.47	0.38	5.46
43	Oberndorf-Aistaig, bei der Schule		2.04	1.03	0.43	0.78	0.69	0.49	5.46
44	Epfendorf, Wehr		3.02	1.57	0.61	1.24	0.95	0.65	8.04
45	Rottweil, Wehr bei der Wassermühle		8.33	4.22	1.62	3.85	2.20	1.52	21.74
46	Lauffen b. Rottweil obere Straßenbrücke		5.68	2.50	1.13	1.75	1.38	1.03	13.47
47	Schwenningen, bei Haltepunkt Mühlhausen		5.78	3.45	1.15	2.41	1.68	1.98	16.45

Abb. 7 zeigt die Summe der 6 PAK gegen Flußkilometer des Entnahmeorts der Probe aufgetragen. Man sieht deutlich, daß die höheren Werte am Oberlauf des Neckars gefunden wurden.

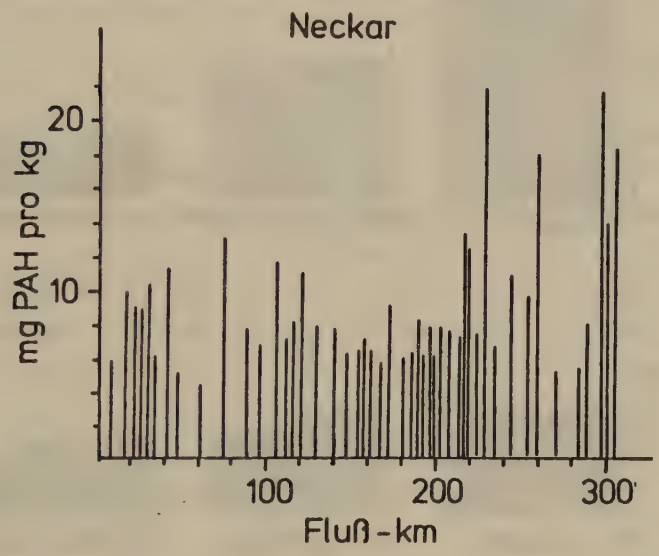


Abb. 7

In Abb. 8 sind die Einzelkomponenten in Prozent der Summe der sechs PAK in der jeweiligen Probe zusammengestellt. Diese sogenannten PAK-Profile lassen rasch erkennen, ob die Anteile der einzelnen PAK an der Summe bei gleicher Probenmatrix ähnlich oder verschieden sind. Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß die relative Zusammensetzung der PAK in allen Sedimentproben des Neckars recht ähnlich ist.

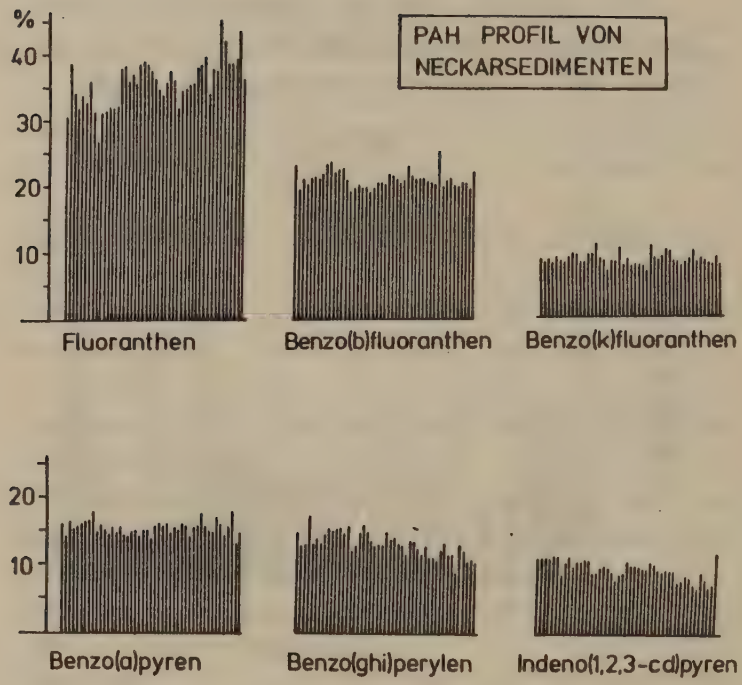


Abb. 8

2. Einige Wasserproben des Neckars

Es wurden auch drei Wasserproben des Neckars auf ihren PAK-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 in den Summen zusammengefaßt. Die Gehalte waren im Vergleich zu den PAK-Gehalten der Kläranlagenabläufe (s. u.) recht hoch. Dabei zeigte sich, daß die PAK weitestgehend in partikelgebundener Form vorliegen. Durch Absetzenlassen der Partikel ließen sie sich ganz gut entfernen. Nach einer Filtration durch ein

0,4-µm-Filter sank der PAK-Gehalt der Proben auf Werte, wie sie der Trinkwasserverordnung[62] genügen würden. Somit sollten die PAK bei der Aufarbeitung von Flußwasser zu Trinkwasser kein Problem darstellen im Gegensatz z. B. zu Schwermetallen.

Tab. 5: PAK Gehalte in Wasserproben des Neckars[a]

	Tübingen	Aldingen	
	Wehr	100 m oberhalb Staustufe	Staustufe
Gesamtprobe	552	219	437
Überstand[b]	88	115	101
Filtrat 0.4 um	17	7	21

a) Alle Werte sind in ng/l als Summe der 6 PAK angegeben;
b) Absetzzeit 8 h

3. Sedimente von Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau

Die PAK-Werte für einige Rhein- und Donausedimentproben sind in Tabelle 6 angegeben.

Die Gehalte an PAK in den Donausedimenten liegen mit Ausnahme der Proben von Scheer und Nendingen im allgemeinen unter den Werten der Neckarsedimente, ebenfalls die Werte für die Proben aus dem Hochrhein. Nur die Probe von Wesel (14,1 mg/kg) zeigt ähnlich hohe Werte, wie sie in einigen Neckarsedimenten gefunden wurden.

Tab. 6: PAK-Gehalte in Rhein- und Donausedimenten

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Rhein							
Wesel km 816	4.5	3.1	1.2	2.0	1.9	1.4	14.1
Lorch km 538.5	1.43	0.90	0.40	0.70	0.66	0.60	4.69
Biblis km 446.7	0.86	0.65	0.30	0.52	0.49	0.44	3.24
Kembs km 173.9	1.59	0.95	0.36	0.54	0.99	0.44	4.88
Hohentengen	1.5	0.17	0.06	0.16	-	0.06	1.96
Schaffhausen	0.76	0.48	0.24	0.41	0.20	0.20	2.29
Donau							
Ulm	1.04	0.7	0.3	0.51	0.33	0.22	3.06
Öpfingen	2.42	1.62	0.73	1.23	1.20	1.00	8.20
Munderkingen	1.76	1.2	0.5	0.9	0.77	0.61	5.75
Scheer	3.82	2.13	1.02	1.75	2.09	1.83	12.64
Beuron	0.57	0.23	0.12	0.18	0.27	-	1.37
Nendingen	4.15	2.23	0.99	1.85	1.55	1.30	12.07

In Tab. 7 sind die PAK-Gehalte von Sedimenten aus einigen Neckarnebenflüssen zusammengestellt. Die Werte schwanken bei den Summen zwischen 0,61 mg/kg (Starzel 3) und 35,78 mg/kg (Würm 1), also um fast das 60fache.

Die Summe und die Gehalte der einzelnen PAK in den Sedimenten zeigen in graphischer Form die Abb. 9 und 10. Das Muster ist für alle Spezies recht ähnlich, wenn auch der Konzentrationsbereich für Fluoranthen doppelt so hoch ist als für die

Tab. 7: PAH in Sedimenten von Neckarnebenflüssen

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Aich 2	1.07	0.64	0.29	0.49	0.42	0.35	3.25
Wehr Burkhardtsmühle							
Echaz 3	5.46	3.01	1.32	2.35	1.96	1.67	15.78
Wehr unterhalb Wannweil							
Enz 5	4.55	2.33	1.03	1.82	1.41	1.26	12.40
Wehr in Eutingen (E-Werk)							
Enz 8	6.09	3.17	1.46	2.58	2.36	2.15	17.81
Wehr in Roßwag							
Enz 11	4.42	2.70	1.23	2.18	1.97	1.74	14.23
Wehr in Bissingen							
Enz 13	4.56	2.63	1.18	2.17	1.72	1.59	13.85
Wehr Mühlenruine (200 m oberhalb neuem Wehr)							
kl. Enz 1	1.26	0.78	0.28	0.49	0.22	0.24	3.27
Agenbacher Sägemühle							
Erms 1	4.80	2.52	1.17	2.24	1.56	1.32	13.62
Wehr in Neckartenzlingen							
Eyach 3	2.94	1.84	0.82	1.47	1.23	1.02	9.32
Wehr oberhalb Haigerloch							
Fils 2	7.54	4.00	1.82	3.06	2.53	2.18	21.13
Stau Kuchen							
Fils 4	2.30	1.41	0.62	1.18	0.73	0.71	6.95
Stau Faurndau (unterhalb Göppingen)							
Finkenbach	0.42	0.36	0.17	0.26	0.15	0.15	1.51
Ortseingang Hirschhorn							
Glatt 2	3.55	1.31	0.59	1.12	0.78	0.69	8.04
Sägewerk Glatten-Neuneck							
Itter 1	1.19	0.82	0.35	0.59	0.62	0.61	4.17
Friedrichsdorf							
Lauter 2	5.16	3.03	1.36	2.47	2.37	2.13	16.51
Wehr Dettingen							
Nagold 1	2.71	1.48	0.66	1.21	0.87	0.85	7.78
Pfrondorfer Mühle							
Nagold 6	3.67	1.94	0.91	1.41	1.47	1.36	10.76
Wehr in Dill-Weißenstein							
Rems 3	2.21	1.20	0.55	0.97	0.68	0.66	6.27
Wehr in Urbach (oberhalb B 29-Überführung)							
Starzel 3	0.31	0.14	0.06	0.10	0	0	0.61
Brücke zwischen Wachendorf-Frommenhausen							
Steinlach 3	3.63	1.66	0.80	1.42	1.17	0.98	9.64
unterhalb Dußlingen							
Würm 1	13.83	5.77	2.70	4.76	4.58	4.13	35.78
unterhalb Aldingen							

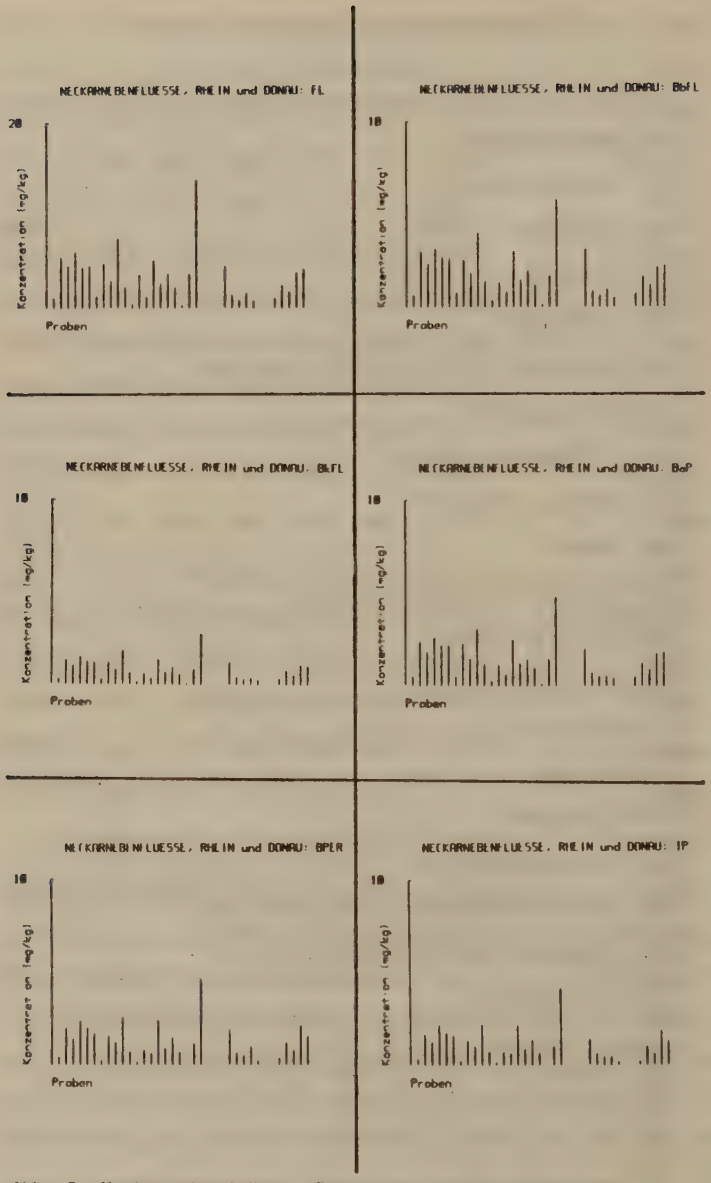


Abb. 9: Neckarnebenflüsse, Rhein und Donau: Einzel-PAK

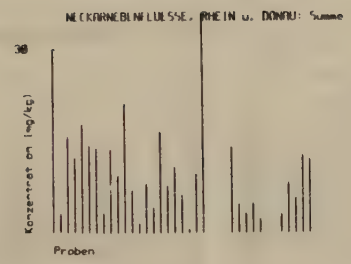


Abb. 10: Neckarnebenflüsse, Rhein und Donau: Summe PAK

anderen PAK. Man sieht recht deutlich die große Spannweite der Gehalte in den einzelnen Nebenflüssen.

Abb. 11 zeigt die PAK-Profile der Sedimente. Sie stimmen in allen Proben gut mit den für die Neckarsedimente gefundenen überein (Abb. 8).

Insgesamt betrachtet liegen die Werte in den Sedimenten der Nebenflüsse des Neckars im Vergleich zu Rhein und Donau und auch zum Neckar selbst recht hoch (die Hälfte aller untersuchten Proben weist Werte von mehr als 10 mg/kg auf).

4. Sedimentkerne aus Stauhaltungen des Neckars

Es wurden Sedimentkerne aus Plochingen (Hafen), Aldingen (Schleuse), Poppenweiler (Wehr), Lauffen (Wehr) und Gundelsheim (Wehr) untersucht. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

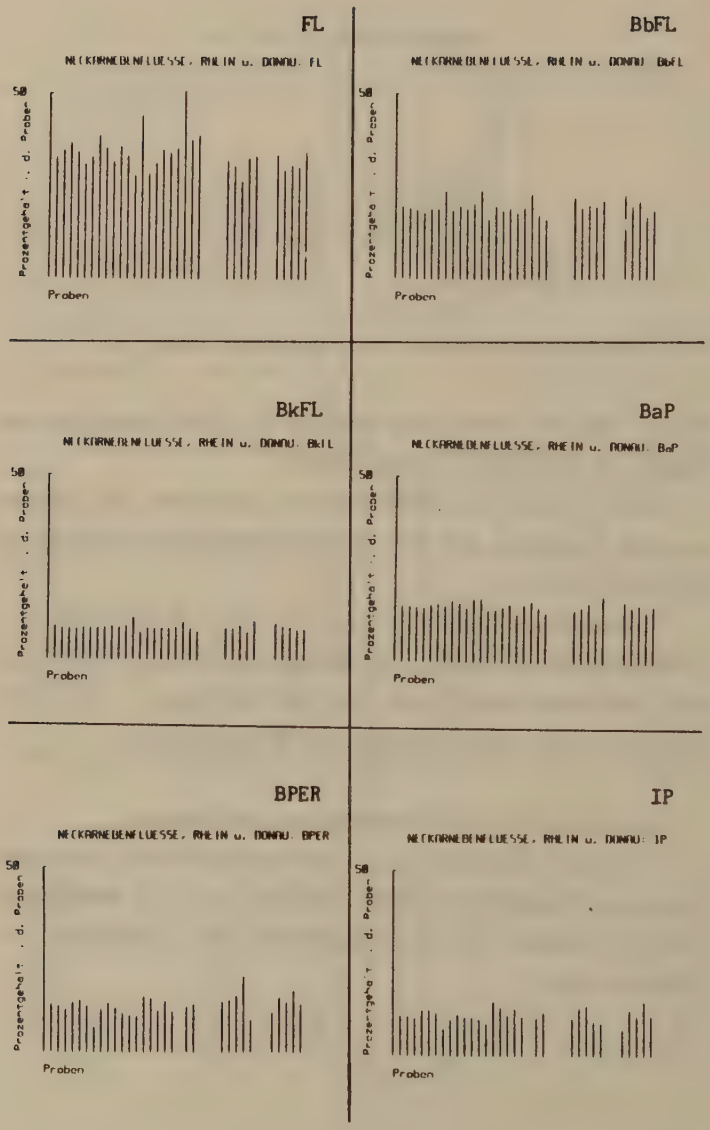


Abb. 11: Neckarnebenflüsse, Rhein und Donau: PAK-Profile

Tab. 8: PAH-Gehalte in Sedimentkernen des Neckars*

Plochingen (Hafen), Fluß-km 200.500

Schicht in cm	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
0 - 10	1.03	0.35	0.19	0.35	0.28	0.17	2.37
10 - 20	1.00	0.30	0.15	0.27	0.21	0.15	2.08
20 - 30	0.96	0.27	0.13	0.25	0.19	0.12	1.92
30 - 40	1.54	0.50	0.19	0.43	0.36	0.24	3.26
40 - 50	1.80	0.74	0.26	0.54	0.48	0.29	4.11
50 - 60	2.64	1.02	0.40	0.69	0.61	0.40	5.76
60 - 70	3.16	1.40	0.58	1.05	0.78	0.62	7.59
70 - 80	3.60	1.50	0.70	1.17	0.84	0.67	8.48
80 - 90	2.76	1.18	0.49	0.84	0.79	0.47	6.58

Aldingen (Schleuse), Fluß-km 171.98

Schicht in cm	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
0 - 10	2.48	1.02	0.42	0.69	0.62	0.42	5.65
10 - 20	2.40	0.81	0.37	0.59	0.49	0.39	5.05
20 - 30	2.96	1.02	0.39	0.76	0.57	0.37	6.07
30 - 40	4.64	1.63	0.74	1.31	0.93	0.68	9.93
40 - 50	7.76	3.39	1.59	2.42	1.86	1.62	18.64
60 - 70	14.40	6.37	3.18	4.42	3.72	3.23	35.32
70 - 80	14.08	5.89	2.97	4.28	3.41	3.06	33.69
80 - 90	18.32	7.73	3.92	5.24	5.27	4.08	44.56
90 - 100	12.64	5.71	2.65	3.86	3.56	2.89	31.31
100 - 110	11.20	5.02	2.38	3.59	3.28	2.72	28.19

Poppenweiler (Wehr), Fluß-km 165.1

Schicht in cm	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
0 - 10	1.80	0.84	0.35	0.64	0.62	0.31	4.56
10 - 20	2.52	1.16	0.50	0.94	0.74	0.45	6.31
20 - 30	2.59	1.22	0.52	1.00	0.87	0.53	6.73
30 - 40	2.64	1.19	0.51	0.98	0.82	0.53	6.67
40 - 50	2.86	1.18	0.53	1.04	0.78	0.47	6.86
50 - 60	2.57	0.96	0.37	0.80	0.66	0.41	5.77
60 - 70	1.44	0.51	0.24	0.41	0.37	0.21	3.18
70 - 80	2.23	1.07	0.45	0.80	0.87	0.58	6.00
80 - 90	1.80	0.75	0.37	0.56	0.50	0.31	4.29
90 - 100	2.30	0.87	0.36	0.69	0.59	0.37	5.18

* Fußnote s. nächste Seite

Tab. 8: PAH-Gehalte in Sedimentkernen des Neckars (Fortsetzung)

Lauffen (Wehr), Fluß-km 125.47

Schicht in cm	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
0 - 10	0.43	0.41	0.21	0.21	0.18	0.17	1.61
10 - 20	1.01	0.88	0.32	0.76	0.55	0.43	3.95
20 - 30	0.91	0.81	0.29	0.57	0.62	0.52	3.72
30 - 40	2.33	2.21	1.06	2.07	1.86	1.28	10.81
40 - 50	4.20	3.72	1.46	2.97	2.16	1.87	16.38
50 - 60	4.03	3.93	1.64	3.17	2.48	1.98	17.23
60 - 70	3.25	2.71	1.17	2.21	1.55	1.29	12.18
70 - 80	6.13	8.82	4.24	6.62	4.96	4.53	35.30
80 - 90	4.56	5.89	2.91	4.29	2.35	2.68	22.68

Gundelsheim (Wehr), Fluß-km 93.85

Schicht in cm	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
0 - 10	1.18	0.72	0.31	0.62	0.47	0.38	3.68
10 - 20	1.26	1.00	0.42	0.77	0.67	0.51	4.63
20 - 30	1.66	1.31	0.55	0.99	0.92	0.66	6.09
30 - 40	2.16	1.73	0.72	1.26	1.26	0.96	8.09
40 - 50	1.63	1.24	0.56	0.82	1.16	0.94	6.35
50 - 60	1.58	0.96	0.39	0.68	0.56	0.52	4.69
60 - 70	2.33	1.70	0.73	1.10	1.07	0.95	7.88
70 - 80	2.28	1.68	0.78	0.96	1.08	0.96	7.74
80 - 90	3.48	2.09	1.21	1.45	1.25	1.15	10.63
90 - 100	3.24	1.78	0.76	0.38	1.08	0.97	8.21

* Alle Angaben sind in mg/kg Trockengewicht zu verstehen. Der Wassergehalt betrug ca. 50 %.
FL = Fluoranthen, BbFL = Benzo(b)fluoranthen, BkFL = Benzo(k)-fluoranthen, BaP = Benzo(a)pyren, BPER = Benzo(ghi)perylen, IP = Indeno(1,2,3-cd)pyren.

Wenn der Durchschnitt der Summe der 6 PAK in den fünf Kernen betrachtet wird, so ergibt sich folgendes Bild:

Entnahmeort	Summe (mg/kg)
Plochingen	4,68
Aldingen	21,84
Poppenweiler	5,54
Lauffen	13,76
Gundelsheim	6,79

Diese Durchschnittswerte geben die Verhältnisse relativ gut wieder, denn die Kerne von Plochingen, Poppenweiler und Gundelsheim enthalten die 6 PAK durchweg in Mengen, wie sie in den zuvor beschriebenen Sedimentproben aus der obersten Schicht auch auftreten. In den Sedimentkernen von Aldingen und Lauffen, jedoch, finden sich in tieferen Schichten wesentlich höhere Konzentrationen. Zwar nimmt in allen Kernen der PAK Gehalt in tieferen Schichten zu, doch macht diese Zunahme in den Kernen von Aldingen und Lauffen mehr als eine Zehnerpotenz aus, wie aus der Zusammenstellung in Abb. 12 zu ersehen ist.

Diese Zunahme der PAK-Konzentration mit zunehmender Schichttiefe kann eine Reihe von Ursachen haben: Abnahme der PAK-Belastung in den letzten Jahren, Auswaschung der PAK aus den obersten Schichten, Diffusion der PAK in tiefere Schichten. Welche Erklärung hier zutrifft, läßt sich nicht ableiten.

Die PAK-Profile sind für alle Kerne identisch mit den PAK-Profilen der Sedimentproben aus der obersten Schicht in Abb. 8 und sind hier deshalb nicht besonders aufgeführt.

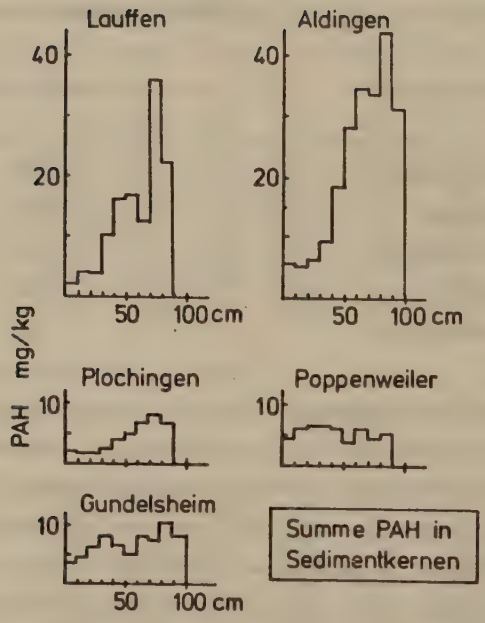


Abb. 12

5. Klärschlammproben und Kläranlagenabläufe (ohne Tübingen)

In 54 Kläranlagen wurden insgesamt 289 Klärschlamm- und Kläranlagenablaufproben untersucht. Die Einzelergebnisse sind in den Tab. 9 (Kläranlagen des Einzugsgebietes des oberen Neckars) und 10 (Kläranlage Tübingen) zusammengestellt bzw. graphisch in Abb. 13-15 dargestellt. Es bedeuten: S=Schlammproben (Einheit: mg/kg Trokkengewicht); W=Wasserproben (ng/l); (Summe) = nur Summe der auswertbaren Werte; n.a. = nicht auswertbar, von anderen Peaks überlagert; n.n. = nicht nachweisbar. Trockengewicht in g/l, Tagesumsatz (m^3), Tagessumme (g).

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Aistaig							
11.08.80							
S Frischschlamm	2.44	1.86	0.70	1.44	0.92	0.99	8.35
S Faulschlamm	5.13	3.40	1.43	2.69	2.04	1.98	16.67
W Ablauf	5.3	2.3	0.9	0.6	<1.7	<1.7	<12.5
23.10.80							
S Frischschlamm	1.35	1.18	0.49	0.90	0.65	0.53	5.10
S Faulschlamm	4.65	3.33	1.33	2.69	2.03	1.77	15.80
W Ablauf	6.8	3.6	1.2	2.0	1.7	1.7	17.0
Altenburg							
23.10.80							
S Voreindicker	1.89	1.44	0.53	0.92	1.63	0.93	7.32
S Nacheindicker	6.23	4.08	1.71	2.66	2.26	2.28	19.23
W Ablauf	3.9	3.9	2.0	0.5	1.4	1.8	13.5
06.11.80							
S Vor Faulturm	0.99	0.92	0.39	0.62	0.58	0.44	3.93
S Nach Faulturm	1.89	1.12	0.48	0.96	0.76	0.68	5.89
W Ablauf	1.9	1.1	0.5	1.1	<1	<1	<6.6
11.12.80							
S Vor Faulturm	1.16	0.75	0.34	0.53	0.58	0.41	3.77
S Nach Faulturm	2.17	1.35	0.59	0.97	0.93	0.77	6.78
W Ablauf	11.6	6.6	2.5	5.2	3.5	3.5	32.9
Bad Niedernau							
04.12.79							
S Schlammeindicker	5.35	3.78	1.60	2.57	1.92	1.98	17.19
W Ablauf	161	5.6	1.6	n.a.	n.a.	n.a.	168.2
Balingen							
24.10.79							
S Voreindicker	2.96	2.05	0.83	1.26	1.53	1.36	9.99
S Nacheindicker	9.2	7.0	1.9	3.25	2.8	1.96	26.11
21.10.80							
S Vor Faulturm	4.28	3.80	1.51	3.10	5.16	1.65	19.51
S Nacheindicker	5.46	3.32	1.02	3.05	6.77	2.10	21.73
W Ablauf	20.8	48.2	21.8	37.7	20.9	20.9	170.3
26.11.80							
S Vor Faulturm	2.14	1.98	0.92	1.40	2.51	1.53	10.48
S Nach Faulturm	2.50	2.06	0.94	1.48	1.01	1.52	9.51
W Ablauf	2.9	0.9	1.2	2.8	<1.7	<1.7	<11.2
Betzingen							
06.12.79							
S Vor Faulturm	3.94	2.18	0.99	1.28	1.40	1.35	11.14
S Nach Faulturm	4.63	3.00	1.26	1.90	2.64	2.49	15.90
W Ablauf	19.6	6.0	2.4	1.4	2.9	2.5	34.8

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
06.11.80							
S Vor Faulturm	2.07	0.96	0.42	0.74	0.66	1.24	6.08
S Nach Faulturm	2.88	1.26	0.54	0.89	1.15	0.91	7.63
W Ablauf	14.5	3.6	2.1	4.5	1.7	1.7	28.1
11.12.80							
S Vor Faulturm	1.49	1.04	0.49	0.69	0.57	0.53	4.81
S Nach Faulturm	2.07	1.38	0.62	0.91	0.91	0.80	6.69
W Ablauf	16.9	10.0	3.6	9.8	4.3	4.3	48.9
Binsdorf-Erlaheim							
20.11.79							
S Schlammsilo	4.01	2.61	1.06	1.79	1.32	1.38	12.2
W Ablauf	5.4	1.79	0.79	n.n.	n.n.	n.n.	7.98
Bisingen							
12.12.79							
S Vor Faulturm	5.95	3.03	1.32	0.57	1.93	2.01	14.81
S Nach Faulturm	9.11	3.82	1.64	2.09	2.55	2.63	21.83
W Ablauf	26.8	6.9	2.4	n.n.	2.9	2.5	41.5
21.10.80							
S Vor Faulturm	4.32	2.57	0.94	2.22	2.48	2.09	14.66
S Nach Faulturm	5.29	3.54	1.36	2.61	2.65	2.17	17.63
W Ablauf	5.8	4.1	2.3	3.7	<1.7	<1.7	<19.3
26.11.80							
S Vor Faulturm	2.64	1.88	0.86	1.33	1.75	1.49	9.96
S Nach Faulturm	4.75	2.89	1.28	2.11	1.91	1.52	14.47
W Ablauf	1.9	1.1	0.6	1.4	<1	<1	<7
Bochingen							
11.08.80							
S Frischschlamm	1.92	1.19	0.46	0.94	0.72	0.87	6.10
S Faulschlamm	12.5	6.28	2.32	4.74	2.97	2.83	31.58
W Ablauf	7.2	3.0	1.0	1.8	<1.7	<1.7	<16.4
23.10.80							
S Frischschlamm	1.41	1.46	0.53	1.26	0.86	0.81	6.32
S Faulschlamm	3.47	2.32	0.87	2.01	1.45	1.17	11.28
W Ablauf	13.0	7.3	2.9	6.6	3.5	3.5	36.8
Bodelshausen							
04.12.79							
S Eindicker	1.31	0.85	0.37	0.51	0.61	0.59	4.24
W Ablauf	15.8	9.4	4.4	0.8	5.8	4.9	41.1
30.10.80							
S Eindicker	1.42	1.05	0.42	0.74	0.65	0.38	4.65
W Ablauf	3.4	2.3	0.8	1.8	<1.7	<1.7	<11.7

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
26.11.80							
S Eindicker	1.08	0.56	0.26	0.40	0.51	0.42	3.22
W Ablauf	6.5	n.a.	0.6	1.5	<1.7	<1.7	(12.0)
Bösingen							
11.08.80							
S Frischschlamm	1.61	1.12	0.41	0.69	0.71	0.48	5.02
S Faulschlamm	2.65	0.67	0.26	0.49	0.42	0.60	5.09
W Ablauf	156	20.9	9.1	9.2	7.0	9.6	211.8
23.10.80							
S Belebtschlamm	0.98	1.03	0.37	0.73	0.47	0.45	4.03
S Faulschlamm	1.37	0.95	0.37	0.81	0.61	0.54	4.65
W Ablauf	4.8	2.7	0.9	2.0	<1	<1	<9
Bondorf-Hailfingen							
06.12.79							
S Eindicker	3.18	2.20	0.89	1.58	1.27	1.31	10.42
W Ablauf	96.8	36.3	17.3	2.8	14.5	15.6	183.3
Deißlingen							
11.08.80							
S Frischschlamm	4.27	4.70	1.92	3.47	3.16	2.62	20.12
S Faulschlamm	5.08	5.63	2.48	4.02	3.30	2.65	23.14
W Ablauf	145	115	51.9	73.8	52.2	48.7	486.6
23.10.80							
S Frischschlamm	2.82	2.24	1.01	1.71	1.34	1.17	10.28
S Faulschlamm	1.73	1.51	0.62	1.11	0.95	0.78	6.71
W Ablauf	4.3	5.5	1.6	4.6	2.6	1.7	20.3
Dettenhausen							
12.12.79							
S Eindicker	5.32	2.43	1.04	1.47	1.16	1.23	12.66
W Ablauf	52.1	19.4	8.3	0.4	8.7	9.0	97.9
Dietingen							
11.08.80							
S Belebtschlamm	7.31	6.25	2.68	4.98	4.65	4.76	30.63
S Rückfuhrschlamm	7.71	6.48	2.77	5.23	5.29	4.65	32.10
W Ablauf	16.9	9.3	2.9	6.2	3.5	3.5	42.3
23.10.80							
S Frischschlamm	5.03	4.47	2.02	3.52	4.13	3.57	22.72
W Ablauf	15.5	10.7	4.2	9.8	7	7	54.2

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Ergenzingen							
04.12.79							
S Nacheindicker	4.01	2.63	1.23	1.61	1.39	1.39	12.26
W Ablauf	23.7	5.2	2.1	1.0	1.5	1.5	35.0
Felldorf							
10.12.79							
S Emscherbrunnen	2.57	1.46	0.58	0.86	1.54	0.90	7.93
W Ablauf	98.4	28.8	11.2	n.n.	13.1	11.5	163.0
Fischingen							
11.08.80							
S Frischschlamm	1.23	0.70	0.27	0.52	0.67	0.42	3.81
S Faulschlamm	3.14	1.92	0.80	1.51	1.17	1.21	9.74
W Ablauf	5.8	2.0	0.8	0.8	<1.7	2.6	<13.7
23.10.80							
S Frischschlamm	1.41	0.80	0.31	0.58	0.52	0.47	4.08
S Faulschlamm	2.54	1.53	0.56	1.10	1.28	1.92	8.94
W Ablauf	13.3	8.6	3.1	7.7	5.2	5.2	43.1
Fluorn							
11.08.80							
S Frischschlamm	4.67	3.55	1.41	2.86	2.43	2.07	16.97
S Faulschlamm	6.76	5.21	2.22	4.19	5.12	4.46	27.96
W Ablauf	5.8	3.6	1.6	1.7	4.3	3.5	20.5
23.10.80							
S Frischschlamm	2.18	1.88	0.73	1.56	1.18	1.00	8.53
W Ablauf	15.9	12.0	4.7	9.8	7.8	7.8	58.2
Frommenhausen							
04.12.79							
S Frischschlamm	1.32	1.23	0.51	0.69	0.74	0.73	5.22
W Ablauf	16.6	10.3	3.5	3.9	6.6	5.3	45.9
Genkingen							
04.12.79							
S Schlammsilo	5.20	4.12	1.73	2.66	3.31	3.39	20.42
W Ablauf	148	68.4	31.8	12.2	37.8	30.4	328.6
06.11.80							
S Schlammsilo	3.31	2.79	1.31	2.20	1.61	0.98	12.20
W Ablauf	14.0	8.0	3.0	6.0	4.3	4.3	39.7
16.12.80							
S Faulschlamm	3.12	2.49	1.10	1.65	1.33	1.25	10.94
W Ablauf	150	61.8	22.6	43	27.8	27.8	333.0

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Gruol							
12.12.79							
S Eindicker	3.28	1.88	0.74	1.34	1.51	1.29	10.04
W Ablauf	41.8	10.4	4.0	0.4	5.8	4.1	66.5
Haigerloch							
13.12.79							
S Frischschlamm	3.31	1.52	0.67	0.63	0.83	0.93	7.89
S Faulschlamm	8.19	3.46	1.81	0.39	2.24	2.48	18.56
W Ablauf	94.5	21.5	8.1	n.n.	7.6	6.7	138.4
30.10.80							
S Vor Faulturm	1.18	0.63	0.26	0.48	0.63	0.43	3.61
S Nach Faulturm	2.03	1.04	0.43	0.84	0.93	0.62	5.90
W Ablauf	1.9	0.5	0.3	0.5	<1	<1	<5.2
26.11.80							
S Frischschlamm	2.93	1.60	0.67	1.19	1.25	1.30	8.90
S Faulschlamm	1.65	0.85	0.40	0.62	0.51	0.44	4.47
W Ablauf	2.9	n.a.	0.3	0.6	<1	<1	(5.8)
Hechingen							
22.11.79							
S Voreindicker	7.58	6.45	2.55	4.59	5.08	4.97	31.21
S Nach Faulturm	3.01	2.15	0.90	1.33	1.33	1.18	9.90
W Ablauf	12.6	6.7	1.6	2.1	0.7	1.7	25.4
21.10.80							
S Voreindicker	8.25	4.79	1.91	3.81	2.38	2.09	23.23
S Nach Faulturm	2.18	1.73	0.67	1.25	0.93	0.82	7.58
W Ablauf	10.6	7.3	3.2	5.8	3.5	4.3	34.8
26.11.80							
S Vor Faulturm	0.77	0.41	0.21	0.30	0.26	0.26	2.21
S Nach Faulturm	1.54	1.31	0.58	0.85	1.07	0.93	6.27
W Ablauf	95	9.1	31	n.a.	n.a.	5.2	(140.3)
Hechingen-Stein							
22.11.79							
S Emscherbrunnen	4.51	2.94	1.31	1.95	2.03	1.77	14.51
W Ablauf	46.5	15.2	6.4	4.9	2.9	5.7	81.6
Herrenzimmern							
11.08.80							
S Frischschlamm	1.87	1.39	0.54	1.13	1.15	0.89	6.98
S Faulschlamm	1.74	1.30	0.52	1.07	1.06	0.99	6.67
W Ablauf	7.2	2.7	1.0	1.8	<1.7	<1.7	<16.3
23.10.80							
S Belebtschlamm	1.29	0.85	0.32	0.75	0.66	0.54	4.41
S Faulschlamm	2.03	1.36	0.56	1.10	1.07	0.88	7.00
W Ablauf	1.4	1.4	0.4	0.8	<1	<1	<6

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Hirrlingen							
13.12.79							
S Rücklaufschlamm	4.30	3.10	1.41	0.56	2.15	2.36	13.88
W Ablauf	87.8	28.9	11.2	1.7	16.7	12.7	159.0
Horgen							
11.08.80							
S Frischschlamm	3.94	2.26	0.89	2.02	1.85	2.23	13.18
S Faulschlamm	4.72	2.89	1.25	2.37	1.80	1.68	14.70
W Ablauf	14.5	3.4	1.2	2.3	<1.7	2.6	<25.7
23.10.80							
S Frischschlamm	1.77	0.98	0.40	0.80	0.74	0.87	5.54
W Ablauf	4.8	3.0	1.0	2.5	1.7	1.7	14.7
Hülben							
20.11.79							
S Emscherbrunnen	12.9	7.20	2.92	4.88	5.12	4.92	38.00
W Ablauf	25.7	10.4	4.3	1.4	2.3	3.7	47.8
06.11.80							
S Emscherbrunnen	5.11	3.99	1.73	3.05	2.30	1.68	17.86
W Ablauf	11.1	4.5	2.6	4.8	2.6	2.6	28.2
11.12.80							
S Faulschlamm	7.57	4.33	1.90	2.95	4.09	3.51	24.34
W Ablauf	18.8	21.6	9.1	15.1	4.3	9.6	78.5
Jungingen							
22.11.79							
S Schlammsilo	7.37	4.09	1.74	3.15	3.12	3.05	22.52
W Ablauf	6.5	4.4	1.6	n.n.	1.5	2.3	16.2
30.10.80							
S Schlammsilo	4.21	2.01	0.80	2.18	2.65	2.25	14.10
W Ablauf	1.9	1.4	0.5	0.9	<1	<1	<6.7
26.11.80							
S Schlammsilo	2.76	1.56	0.75	1.16	0.76	0.79	7.77
W Ablauf	112	15.7	7.0	11.4	3.5	8.7	158.3
Kirchentellinsfurt							
23.10.79							
S Vor Faulturm	2.04	1.16	0.49	0.82	0.71	0.70	5.93
S Nach Faulturm	5.42	2.53	1.45	2.47	2.18	1.81	16.86
W Ablauf	4.2	1.7	0.7	0.7	n.n.	n.n.	7.2
Lautlingen							
24.10.79							
S Vor Faulturm	1.60	0.83	0.37	0.52	0.6	0.52	4.44
S Nach Faulturm	2.47	1.10	0.47	0.66	0.59	0.53	5.81
W Ablauf	13.2	22.6	8.9	21.2	5.1	8.6	79.6

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
16.12.80							
S Voreindicker	1.29	0.58	0.31	0.40	0.36	0.47	3.41
W Ablauf	25.6	10.0	3.4	8.6	7	7	61.6
Metzingen							
23.10.79							
S Voreindicker	1.24	0.75	0.30	0.37	1.60	0.46	4.72
S Nacheindicker	3.31	1.94	0.84	1.10	1.79	1.66	10.64
W Ablauf	85.7	1.7	0.6	0.7	n.a.	9.7	(98.4)
06.11.80							
S Vor Faulturm	0.84	0.49	0.32	0.40	0.47	0.17	2.68
S Nach Faulturm	2.24	1.34	0.75	1.14	1.06	0.37	6.89
W Ablauf	<0.5	1.4	1.3	0.9	n.n.	n.n.	<4.1
11.12.80							
S Vor Faulturm	1.81	0.74	0.32	0.67	1.02	3.7	8.26
S Nach Faulturm	2.82	1.14	0.52	1.08	0.85	4.80	11.21
W Ablauf	118	105	47.3	67.7	31.3	195	564.3
Mittelstadt							
23.10.79							
S Voreindicker	n.a.	3.1	0.9	1.19	0.5	1.20	(6.89)
S Nacheindicker	n.a.	4.38	1.53	2.27	1.09	1.52	(10.79)
W Ablauf	670	13.9	7.0	6.0	n.n.	1.8	698.7
06.11.80							
S Vor Faulturm	0.85	0.96	0.40	0.73	0.81	0.58	4.33
S Nach Faulturm	2.66	2.29	1.04	1.91	2.16	1.47	11.53
W Ablauf	5.8	4.8	2.2	3.8	3.5	3.5	23.6
11.12.80							
S Vor Faulturm	1.8	1.71	0.77	1.26	0.84	0.84	7.22
S Nach Faulturm	4.77	2.46	1.06	1.82	1.83	1.27	13.21
W Ablauf	10.1	10.7	3.8	7.8	4.3	4.3	41
Neufra							
11.08.80							
S Frischschlamm	4.79	4.01	1.73	2.97	2.15	1.78	17.4
S Faulschlamm	8.03	6.16	2.82	4.75	4.72	4.13	30.6
W Ablauf	9.2	2.7	1.3	2.0	<1.7	<1.7	<18.6
23.10.80							
S Frischschlamm	3.29	2.79	1.25	2.08	2.83	2.26	14.5
S Faulschlamm	5.63	4.36	1.92	3.41	3.88	3.49	22.68
W Ablauf	5.8	4.1	1.3	3.4	<1.7	3.5	<19.8
Oferdingen							
20.11.79							
S Schlammsilo	2.92	2.21	0.99	1.46	1.49	1.28	12.3
W Ablauf	19.7	4.2	1.7	3.4	0.8	1.4	31.2

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Pfullingen							
06.12.79							
S Vor Faulturm	1.15	0.62	0.30	0.47	0.41	0.38	3.32
S Nach Faulturm	3.00	1.58	0.70	1.05	1.34	1.13	8.79
W Ablauf	107	24.0	10.7	15.6	5.8	5.7	168.8
Rangendingen							
04.12.79							
S Schlammsilo	3.85	1.90	0.84	1.37	1.47	1.56	11.00
W Ablauf	43.2	15.7	7.2	8.6	8.7	7.0	90.4
Rhodiaceta							
11.08.80							
S Frischschlamm I	2.28	1.83	0.61	1.40	0.79	0.71	7.61
S Faulschlamm I	7.56	4.70	1.78	3.93	3.38	3.43	24.78
W Ablauf I	50.7	25.0	8.8	20.9	10.4	15.7	131.5
S Sediment	5.45	3.38	1.34	2.83	2.18	1.81	17.0
S Faulschlamm II	3.99	2.10	0.80	1.56	0.88	0.80	10.12
W Ablauf II	19.8	7.3	3.1	4.9	<1.7	5.2	42
23.10.80							
S Frischschlamm I	3.93	2.00	0.78	1.48	1.05	0.99	9.18
S Faulschlamm I	2.06	1.18	0.44	0.81	0.56	0.50	5.54
W Ablauf I	20.8	0.7	0.4	0.8	<1	<1	<24.7
W Zulauf II	6.8	3.0	0.9	2.5	<1.7	<1.7	<16.6
W Ablauf II	4.3	1.4	0.5	1.2	<1	<1	<9.4
Rosenfeld							
20.11.79							
S Vor Faulturm	4.67	3.41	1.44	2.35	2.77	2.62	17.3
S Nach Faulturm	6.99	5.70	2.42	4.38	3.35	3.21	26.1
W Ablauf	114	52.4	22.6	21.7	17.3	22.7	250.7
30.10.80							
S Vor Faulturm	3.42	2.83	1.20	2.27	1.93	1.57	13.22
S Nach Faulturm	4.73	3.67	1.56	3.03	2.78	2.24	18.01
W Ablauf	3.9	2.3	0.9	2	<1.7	<1.7	<12.5
26.11.80							
S Vor Faulturm	3.09	2.49	1.09	1.93	2.50	1.87	12.96
S Nach Faulturm	2.71	2.30	1.00	1.76	1.47	1.31	10.57
W Ablauf	22.2	18.2	7.3	16.3	9.6	8.7	82.3
Rosenfeld-Bickelsberg							
20.11.79							
S Schlammsilo	1.77	1.28	0.63	0.60	0.90	0.74	5.91
W Ablauf	44.1	19.0	7.9	1.0	11.3	8.9	92.2

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
Rottenburg							
06.12.79							
S Eindicker	2.19	1.61	0.67	1.19	1.13	0.97	7.76
W Ablauf	92.8	35.4	16.2	1.7	23.3	18.1	187.5
30.10.80							
S Eindicker	1.10	1.21	0.51	0.78	n.a.	0.43	(4.03)
W Ablauf	3.7	2.9	1.2	2.6	<2	<2	<14.4
27.11.80							
S Eindicker	5.55	2.99	1.36	2.51	n.a.	1.80	(14.21)
W Ablauf	39.6	27.5	11.7	29.2	10	10.4	128.4
Rottweil							
21.03.80							
S Frisch. Vorklärg.	2.46	1.64	0.80	1.27	1.04	0.94	8.15
S Frischschlamm	4.21	2.78	1.14	2.28	1.94	1.71	14.06
S Faulschlamm	5.32	3.63	1.49	2.83	2.62	2.45	18.33
W Ablauf	2.9	1.1	0.6	0.5	<1.7	<1.7	<8.5
11.08.80							
S Frischschlamm	1.74	0.95	0.36	0.86	0.77	0.85	5.54
S Faulschlamm	4.44	3.15	1.31	2.54	2.02	1.77	15.23
W Ablauf	1.9	0.9	0.3	1.1	<1.7	<1.7	<7.6
23.10.80							
S Frischschlamm	2.95	1.58	0.64	1.27	1.15	1.28	8.86
S Faulschlamm	2.88	2.05	0.79	1.63	1.48	1.13	9.96
W Ablauf	<0.5	1.4	0.5	0.8	<1	<1	<5.2
Rübgarten							
20.11.79							
S Schlammsilo	2.37	1.56	0.64	0.90	0.83	0.87	7.17
W Ablauf	8.3	2.7	0.7	n.n.	n.n.	0.9	12.6
Schwenningen							
11.08.80							
S Frischschlamm	2.74	2.77	0.97	2.11	2.18	2.63	12.43
S Faulschlamm	6.82	4.10	1.52	3.18	3.20	3.38	22.19
W Ablauf	1.0	1.4	0.3	2.5	<1.7	<1.7	<8.6
23.10.80							
S Frischschlamm	1.61	1.70	0.60	1.27	1.40	1.19	7.77
S Faulschlamm	2.93	2.35	1.04	1.84	1.91	1.56	11.63
W Ablauf	1.4	2.7	0.6	2.3	<1.7	<1.7	<10.4
Sirchingen							
06.12.79							
S Schacht Faulturm	6.11	4.0	1.76	2.63	2.15	2.29	18.94
W Ablauf	192	82.0	40.0	38.7	27.6	24.6	404.9

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
17.11.80							
S Schacht Faulturm	20.3	14.0	6.38	10.0	8.43	7.83	66.97
W Ablauf	1756	502	226	391	195	237	3307
16.12.80							
S Emscherbrunnen	16.8	11.6	5.32	8.41	10.2	9.40	61.66
W Ablauf	1314	360	150	352	167	167	2510
Spaichingen							
11.08.80							
S Frischschlamm	0.87	0.70	0.29	0.50	0.57	0.37	3.29
S Emscherbrunnen	2.28	1.36	0.57	1.13	0.94	0.80	7.08
W Ablauf	8.2	2.3	1.2	1.7	<1.7	<1.7	<16.8
23.10.80							
S Frischschlamm	2.18	1.65	0.74	1.31	0.93	0.83	7.63
W Ablauf	9.7	7.3	2.9	7.2	5.2	3.5	35.8
Steinlach-Wiesaz							
23.10.79							
S Vor Faulturm	2.82	1.84	0.72	1.29	1.30	1.18	9.15
S Nach Faulturm	2.15	1.10	0.49	0.02	0.72	0.64	5.12
W Ablauf	0.7	0.7	0.2	n.n.	n.n.	n.n.	1.7
06.11.80							
S Vor Faulturm	1.77	0.99	0.45	0.76	0.55	0.66	5.18
S Nach Faulturm	3.52	2.37	1.03	1.71	n.a.	2.17	(10.79)
W Ablauf	12.5	5.0	2.5	5.6	<1	<1	<27.6
11.12.80							
S Frischschlamm	1.19	0.82	0.40	0.51	0.74	0.74	4.40
S Faulschlamm	2.36	1.43	0.64	1.01	n.a.	1.03	(6.47)
W Ablauf	n.a.	9.1	3.2	4.8	n.a.	n.a.	(17.1)
Sulz							
11.08.80							
S Frischschlamm	3.96	2.25	0.81	1.84	1.69	1.99	12.53
S Faulschlamm	6.16	4.14	1.68	3.42	3.30	3.03	21.70
W Ablauf	14.5	8.6	3.4	4.9	3.5	2.6	37.5
23.10.80							
S Frischschlamm	4.08	2.43	0.95	2.15	1.69	1.58	12.90
S Faulschlamm	4.68	3.14	1.23	2.49	2.23	1.84	15.62
W Ablauf	112.8	34.5	12.5	30.5	17.4	17.4	225.1
Talhausen							
11.08.80							
S Frischschlamm	2.75	2.30	0.79	1.77	1.90	1.84	11.35
S Faulschlamm	4.16	4.96	1.96	3.63	4.41	4.05	23.16
W Ablauf	39.6	24.1	8.7	20.0	16.5	17.4	126.3

Tab. 9: Einzelergebnisse Kläranlagen ohne Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
23.10.80							
S Frischschlamm	2.37	1.79	0.63	1.42	1.40	1.53	9.14
S Faulschlamm	2.52	2.59	0.98	1.88	1.94	1.70	11.62
W Ablauf	18.8	13.2	5.7	11.4	8.7	9.6	67.4
Villingendorf							
11.08.80							
S Frischschlamm	4.24	4.06	1.70	3.35	3.72	3.18	20.24
S Faulschlamm	5.54	5.54	2.14	4.43	3.71	3.36	24.43
W Ablauf	71	6.4	2.3	4.3	n.a.	n.a.	84.0
23.10.80							
S Belebtschlamm	3.27	3.53	1.50	3.01	2.44	2.05	15.80
S Faulschlamm	3.40	2.88	1.23	2.42	2.93	2.52	15.38
W Ablauf	15.9	14.8	5.7	14.3	8.7	8.7	68.1
Wachendorf							
06.12.79							
S Eindicker	4.92	4.40	1.81	2.78	3.27	3.25	20.42
W Ablauf	5.6	2.7	1.3	0.4	n.n.	n.n.	10.0
06.11.80							
S Eindicker	3.88	2.54	1.10	1.82	2.36	2.17	13.87
W Ablauf	n.a.	1.8	0.6	1.2	<1	<1	(5.6)
27.11.80							
S Eindicker	2.50	1.99	0.83	1.37	1.63	1.56	9.88
W Ablauf	4.8	0.9	0.8	1.4	<1	<1	<9.9
Waldmössingen							
11.08.80							
S Frischschlamm	1.69	1.37	0.53	0.99	1.11	0.75	6.45
S Faulschlamm	2.16	1.46	0.56	1.11	1.07	0.84	7.20
W Ablauf	27.1	6.8	2.6	2.8	3.5	5.2	47.9
23.10.80							
S Frischschlamm	1.02	0.98	0.78	0.73	0.83	0.60	4.94
S Faulschlamm	5.85	4.83	2.11	3.98	4.43	3.96	25.16
W Ablauf	1.9	1.8	0.6	1.5	<1	<1	<7.8
Weilheim							
23.10.79							
S Schlammsilo	1.87	1.13	0.5	0.74	0.76	0.67	5.67
W Ablauf	10.3	1.4	0.6	n.n.	n.n.	n.n.	12.3
12.11.80							
S Schlammsilo	1.25	0.89	0.38	0.58	1.29	0.53	4.92
W Ablauf	5.3	3.0	1.3	3.1	<1.7	<1.7	<16.1
11.12.80							
S Schlammstapelraum	1.21	0.68	0.34	0.49	0.55	0.40	3.66
W Ablauf	12.1	6.8	2.6	4.3	n.a.	n.a.	(25.8)

Tab. 10: Einzelergebnisse Kläranlage Tübingen

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe PAH	Trocken-gewicht	Tages-umsatz	Tages-summe
Tübingen										
22.05.80 (Do)										
W Zulauf	416.7	63.2	29.1	45.5	35	34.8	625.8		29300	18.3
S Frischschlamm	3.99	2.09	1.02	1.35	1.18	1.15	10.77	60.3	132	85.3
S Belebtschlamm	1.23	1.74	0.68	1.26	1.30	0.96	7.16	5.42		349.3
S Faulschlamm	6.87	3.36	1.51	2.53	2.33	2.12	18.72	29.5		
S Einged. Schlamm	4.16	2.33	1.07	1.63	1.51	1.44	12.15			
W Ablauf	13.5	7.3	3.1	3.7	7	7	41.6		29300	
18.06.80 (Mi)										
W Zulauf	414.4	84.5	44.2	72.0	38.3	38.3	692		37400	25.9
S Frischschlamm	3.59	1.59	0.71	0.97	0.89	0.89	8.64	44.1	113	43.1
S Belebtschlamm	2.29	1.78	0.76	1.18	1.11	1.05	8.17	4.70		345.6
S Einged. Schlamm	5.21	2.92	1.25	1.99	1.64	1.58	14.59			
W Ablauf	7.8	2.7	1.0	1.8	5.2	5.2	23.7		37400	
03.07.80 (Do)										
W Zulauf	1289	434	206.6	286	129	160	2504		40800	102.2
S Frischschlamm	3.81	1.84	0.83	1.12	1.19	1.16	9.95	67.5	162	108.8
S Belebtschlamm	2.16	1.55	0.76	1.29	0.94	0.98	7.69	5.32		368.2
S Faulschlamm	7.07	3.79	1.69	3.19	4.27	3.93	23.94	42.2		
W Ablauf	19.3	11.4	5.2	8.0	3.5	7.0	54.4		40800	

Tab. 10: Einzelergebnisse Kläranlage Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe PAH	Trocken-gewicht	Tages-umsatz	Tages-summe
18.07.80 (Fr)										
W Zulauf	328.9	99.4	47.6	67.9	93.0	70.3	707.1		35000	24.8
S Frischschlamm	2.78	1.19	0.48	0.90	0.87	0.77	6.98	80.3	100	56.1
S Belebtschlamm	1.00	1.11	0.43	0.77	0.52	0.90	4.72	2.70		114.7
S Faulschlamm	4.59	2.90	1.13	2.11	1.66	1.79	14.17	42.2		
S Einged. Schlamm	4.67	2.98	1.24	2.17	2.63	2.38	16.07			
W Ablauf	3.9	2.7	1.3	1.5	1.7	2.6	13.7		35000	
04.08.80 (Mo)										
W Zulauf	406.3	92.0	43.7	100.6	72.1	53.4	768.1		25000	19.2
S Frischschlamm	3.51	1.55	0.62	1.24	1.11	0.96	8.99	85.6	79	60.8
S Belebtschlamm	1.09	0.98	0.42	0.74	0.71	0.52	4.46	2.65		106.4
S Faulschlamm	4.90	2.89	1.22	2.11	2.64	2.28	16.05	54.1		
S Einged. Schlamm	4.37	2.65	1.06	1.86	1.83	1.57	13.35			
W Ablauf	1.9	<1	1.5	n.n.	2	2	<10		25000	
19.08.80 (Di)										
W Zulauf	21.6	53.6	20.3	38.2	13.9	20.9	362.9		23000	8.4
S Frischschlamm	2.09	1.07	0.44	0.77	0.74	0.65	5.76	50.6	77	22.4
S Belebtschlamm	1.19	0.97	0.41	0.76	0.82	0.64	4.79	2.11		
S Faulschlamm	3.20	1.92	0.76	1.46	1.24	1.04	9.63	28.4		
S Einged. Schlamm	3.62	2.10	0.87	1.52	1.38	1.10	10.59			
W Ablauf	4.3	2.3	1.0	n.n.	<1.7	<1.7	<12		23000	

Tab. 10: Einzelergebnisse Kläranlage Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe PAH	Trocken-gewicht	Tages-umsatz	Tages-summe
10.09.80 (Fr)										
W Zulauf	160	54.5	24.4	40.6	13.9	27.8	321.2		26900	8.6
S Frischschlamm	4.71	2.39	0.97	1.92	1.53	1.45	12.96	66.9	74	64.2
S Belebtschlamm	0.90	0.87	0.35	0.70	0.49	0.57	3.88	2.25		78.6
S Faulschlamm	2.63	1.82	0.72	1.32	1.25	0.93	8.67	30.3		
W Ablauf	3.9	1.4	0.5	1.2	2	2	<11		26900	
25.09.80 (Do)										
W Zulauf	110	27.3	6.2	20.9	17.4	17.4	199.2		26900	5.4
S Frischschlamm	4.19	2.58	1.11	2.17	2.39	1.95	14.39	53.4	82	63.0
S Belebtschlamm	0.87	1.10	0.45	0.94	0.50	1.24	5.10	2.06		94.6
S Faulschlamm	7.56	4.56	1.94	3.87	4.12	3.47	25.51	34.7		
S Einged. Schlamm	5.22	3.25	1.28	2.58	1.79	1.74	15.85			
W Ablauf	6.8	1.6	1.0	1.2	n.n.	n.n.	<11		26900	
06.10.80 (Mo)										
W Zulauf	93.7	11.8	5.2	8.6	3.5	7.0	129.8		26600	3.5
S Frischschlamm	3.24	1.67	0.73	1.64	1.27	1.02	9.57	58.1	90	50.0
S Belebtschlamm	0.98	0.76	0.35	0.65	0.89	0.52	4.15	1.67		62.4
S Faulschlamm	6.76	4.02	1.68	3.42	3.34	2.73	21.96	35.6		
S Einged. Schlamm	2.14	1.24	0.48	1.11	0.66	1.16	6.79			
W Ablauf	13.0	10	4.7	8.3	5.2	3.5	44.7		26600	

Tab. 10: Einzelergebnisse Kläranlage Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe PAH	Trocken-gewicht	Tages-umsatz	Tages-summe
07.10.80 (Di)										
W Zulauf	528	58.2	30.1	41.8	13.9	24.3	696.3		21100	14.7
S Frischschlamm	1.61	0.80	0.35	0.68	0.69	0.51	4.64	31.9	75	11.1
S Belebtschlamm	0.65	0.73	0.31	0.59	0.53	0.30	3.1	2.10		58.6
S Faulschlamm	9.53	4.94	2.14	4.07	4.88	4.14	29.7	30.3		
S Einged. Schlamm	2.49	1.36	0.52	1.14	0.97	0.74	7.2			
W Ablauf	19.3	6.4	3.2	3.2	4.3	4.3	40.7		21100	
08.10.80 (Mi)										
W Zulauf	877	114	51.9	98.5	20.9	41.7	1204.1		35500	42.7
S Frischschlamm	4.66	2.51	1.04	2.21	1.82	1.54	13.79	50.9	150	105.3
S Belebtschlamm	0.94	0.97	0.46	0.64	0.65	0.44	4.10	1.97		72.7
S Faulschlamm	12.7	7.09	2.93	5.96	6.08	5.39	40.14	32.5		
S Einged. Schlamm	4.30	2.42	1.04	2.00	3.42	2.26	15.44			
W Ablauf	9.2	2.3	1.2	2.3	0.9	1.7	17.6		35500	
09.10.80 (Do)										
W Zulauf	762	173	77.9	153	59.1	55.7	1280.7		32200	41.2
S Frischschlamm	2.04	1.08	0.47	0.98	0.70	0.61	5.88	46.3	166	45.2
S Belebtschlamm	0.55	0.79	0.35	0.49	0.60	0.37	3.15	1.72		48.8
S Faulschlamm	6.49	3.48	1.47	2.80	2.86	2.37	19.46	32.2		
S Einged. Schlamm	5.40	3.19	1.34	2.56	3.99	2.89	19.37			
W Ablauf	9.7	2.3	1.0	2.5	2.6	1.7	19.8		32200	

Tab. 10: Einzelergebnisse Kläranlage Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe PAH	Trocken-gewicht	Tages-umsatz	Tages-summe
10.10.80 (Fr)										
W Zulauf	232	40.9	16.6	29.5	7	14	340		26900	9.2
S Frischschlamm	3.47	1.70	0.73	1.47	1.24	1.02	9.62	53.4	152	78.1
S Belebtschlamm	0.56	0.71	0.26	0.61	0.42	0.23	2.80	2.36		59.5
S Faulschlamm	5.72	3.12	1.35	2.63	2.83	2.34	17.99	34.4		
S Einged.Schlamm	6.57	3.64	1.51	3.05	2.23	1.79	18.79			
W Ablauf	10.1	2.7	1.3	2.5	<1	<1	<18.6		26900	
27.10.80 (Mo)										
W Zulauf	435.5	151	62.3	135	52.2	104	946		30200	28.6
S Frischschlamm	2.78	1.86	0.73	1.35	1.16	0.87	8.75	76.9	110	74.0
S Belebtschlamm	0.71	1.58	0.63	1.11	1.02	0.57	5.63	2.76		104.9
S Faulschlamm	5.04	2.79	1.22	2.27	3.01	2.53	16.85	35.6		
S Einged. Schlamm	2.92	1.95	0.77	1.44	1.06	0.66	8.81			
W Ablauf	23.7	28.6	13.1	21.7	10.4	14.8	111.8		30200	
12.11.80 (Mi)										
W Zulauf	257	66.4	40	67.7	41.7	27.8	500.6		27400	13.7
S Frischschlamm	1.70	0.80	0.35	0.67	0.63	0.48	4.62	39.1	84	15.2
S Belebtschlamm	0.30	0.46	0.21	0.37	0.43	0.33	2.1	3.14		44.5
S Faulschlamm	5.67	3.22	1.22	3.18	3.58	3.06	19.9	31.9		
S Einged. Schlamm	3.42	2.27	1.01	1.83	2.71	2.57	13.8			
W Ablauf	1.4	3.2	1.7	2.9	<1.7	<1	<12		27400	

Tab. 10: Einzelergebnisse Kläranlage Tübingen (Fortsetzung)

Probe	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe PAH	Trocken-gewicht	Tages-umsatz	Tages-summe
26.11.80 (Mi)										
W Zulauf	736	230	108	159	62.6	90.4	1386		37000	51.3
S Frischschlamm	1.91	1.06	0.72	0.86	1.29	0.95	6.79	53.1	145	52.3
S Belebtschlamm	0.73	0.47	0.28	0.35	0.74	0.33	2.90	3.50		68.5
S Faulschlamm	3.40	1.91	0.86	1.34	1.07	1.04	9.62	49.4		
S Einged. Schlamm	1.73	0.85	0.42	0.66	1.57	0.63	5.87			
W Ablauf	12.6	8.6	4.5	7.4	4.3	6.1	43.5		37000	

S = Klärschlammproben (Einheit: mg/kg Trockengewicht)
W = Wasserproben (Einheit: ng/l)
(Summe) = nur Summe der auswertbaren Werte
n.a. = nicht auswertbar, da von anderen Peaks überlagert
n.n. = nicht nachweisbar
(Summe) = nur Summe der auswertbaren Werte
n.a. = nicht auswertbar, da von anderen Peaks überlagert
n.n. = nicht nachweisbar

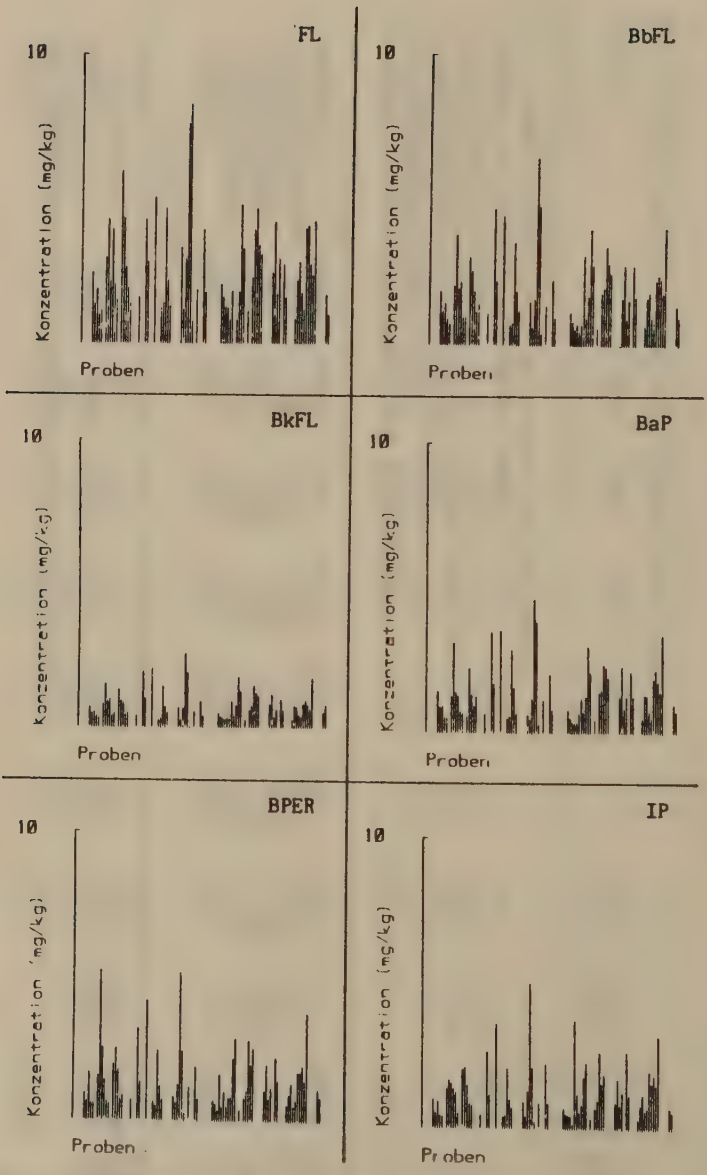


Abb. 13: Kläranlagen ohne Tübingen, Frischschlamm: Einzel-PAK

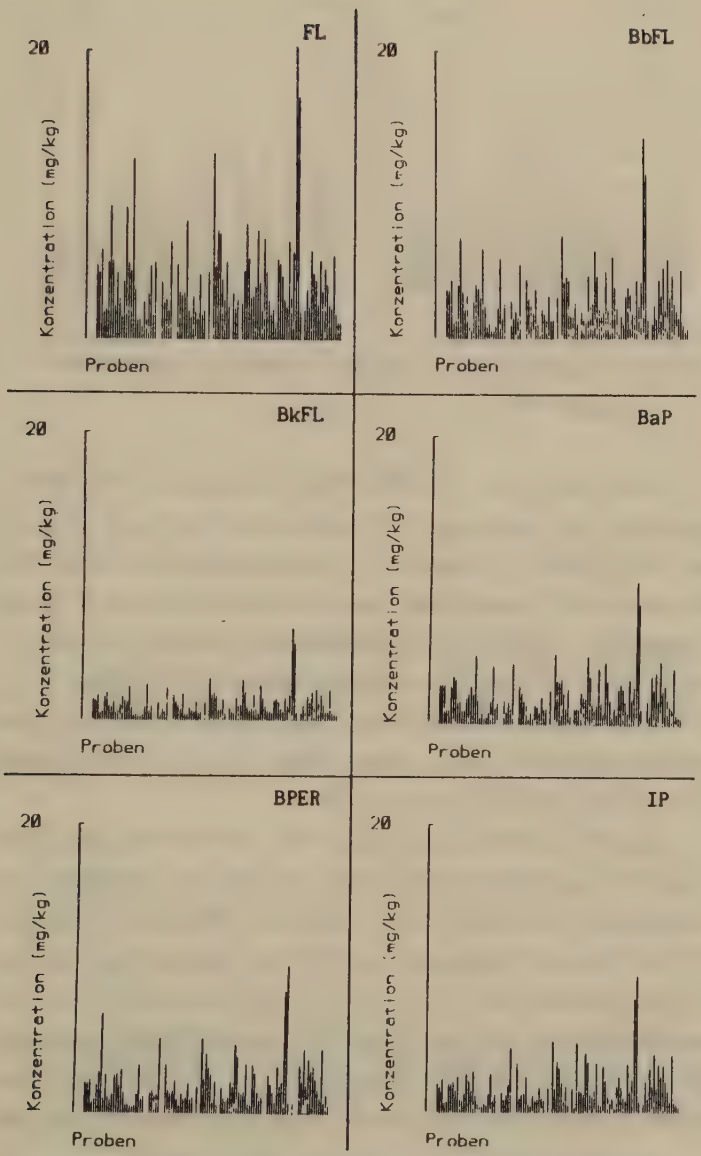


Abb. 14: Kläranlagen ohne Tübingen. Faulschlamm: Einzel-PAK

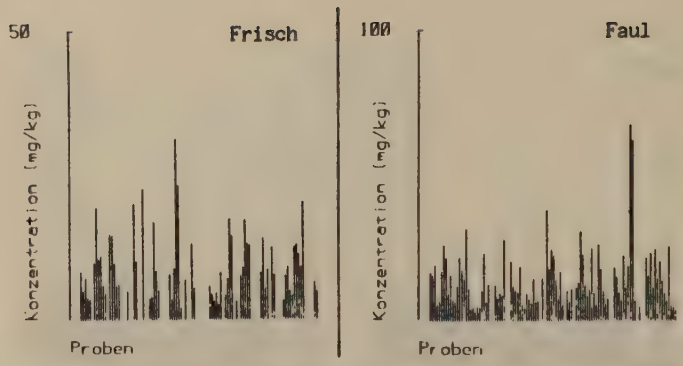


Abb. 15: Kläranlagen ohne Tübingen, Frisch- u. Faulschlämme: Summe PAK

Für Frisch- bzw. Belebtschlämme schwanken die Konzentrationen für die Summe der 6 PAK zwischen 2,21 mg/kg (Hechingen) und 20,24 mg/kg (Villingendorf). Der Durchschnittswert beträgt 9.73 mg/kg. Für Faulschlämme wurden Werte zwischen 4,47 mg/kg (Haigerloch) und 66,77 mg/kg (Sirchingen) bestimmt. Der Durchschnittswert liegt bei den Faulschlämmen bei 15,85 mg/kg.

Legt man diesen Mittelwert zugrunde, so liegen bei den Frischschlämmen 65 % aller Werte unter und bei den Faulschlämmen 66 % über diesem Mittelwert.

Die PAK-Profilanalyse, die in Abb. 16 und 17 zu sehen ist, zeigt, daß die beiden Schlammarten jeweils eine gleichartige prozentuale Verteilung für die einzelnen PAK zeigen (s. a. Tab. 11: PAK-Profile, in der die relative Zusammensetzung und die Schwankungsbreiten in Form der relativen Standardabweichung angegeben sind). Mit drei Ausnahmen sind die Unterschiede in der Zusammensetzung nicht signifikant. Die Ausnahmen betreffen Proben von Metzingen, wo höhere Anteile von Benzoperylen und

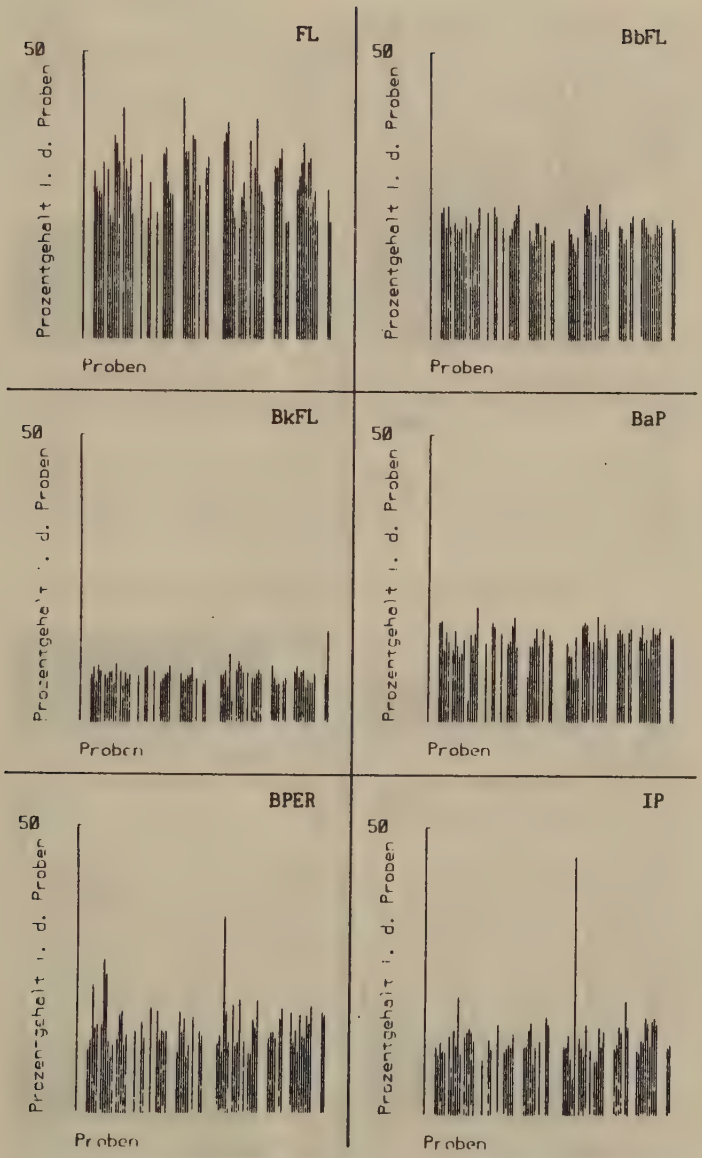


Abb. 16: Kläranlagen ohne Tübingen, Frischschlamm: PAK-Profile

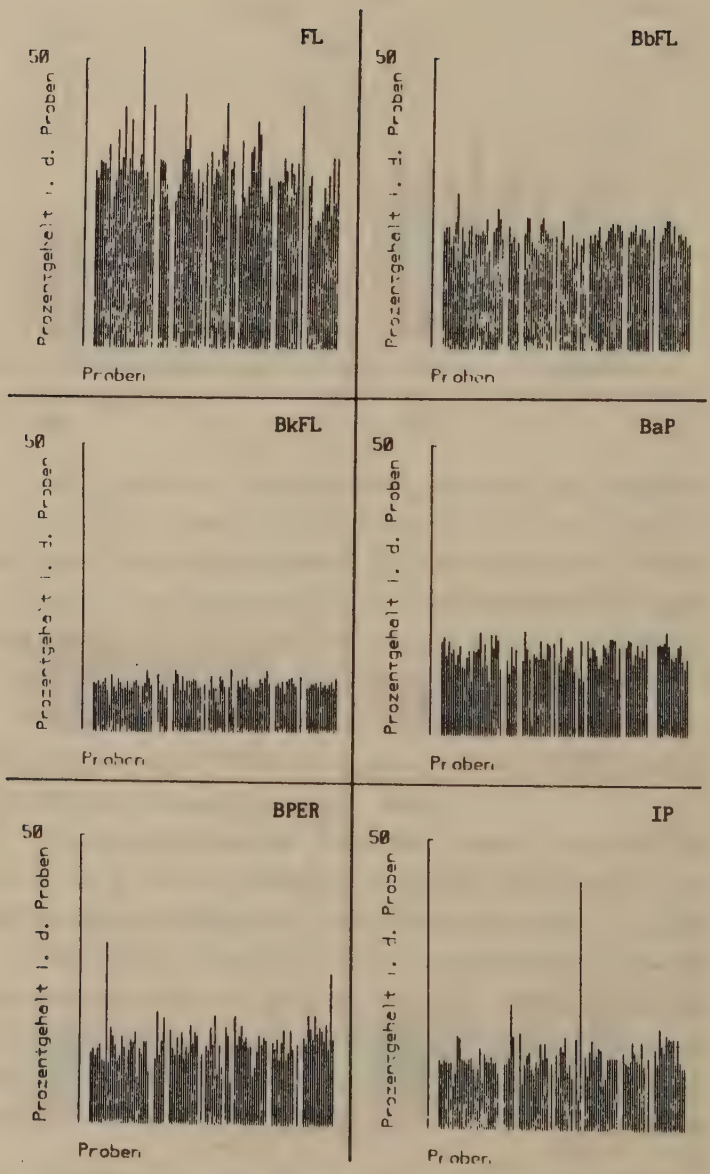


Abb. 17: Kläranlagen ohne Tübingen, Faulschlamm: PAK-Profile

Tab. 11: PAH-Profile

Proben		FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	n
Sedimente								
Neckar		34.7	19.9	8.2	15.1	12.7	9.5	47
Neckarnebenflüsse		35.2	19.2	8.6	15.1	11.4	10.4	21
						12.0	10.9	20[a]
Rhein		30.9	20.3	8.8	14.8	14.3	10.8	5
Donau		31.7	19.7	8.7	15.3	13.6	11.0	5
Klärschlämme								
Kläranlagen	Frisch	28.7	19.8	8.4	14.9	15.0	13.4	68
KA Tübingen I.	Frisch	35.4	18.0	8.0	14.2	13.2	11.2	16
KA Tübingen II.	Frisch	38.3	21.4	7.9	11.1	9.7	1.7	57
Kläranlagen	Faul	30.6	19.8	8.4	14.2	14.3	12.7	97
KA Tübingen I.	Faul	31.7	18.1	7.6	14.5	15.1	13.1	15
KA Tübingen II.	Faul	39.0	21.3	7.7	11.9	9.4	10.8	57
KA Tübingen I.	Belebt	21.3	22.4	9.7	17.0	16.4	13.3	16
KA Tübingen I.	Überschuß	31.7	18.6	7.8	14.3	15.3	12.4	14
Abwasser								
KA Tübingen I.	Zulauf	55.9	14.2	6.3	11.2	5.7	6.8	16
KA Tübingen I.	Ablauf	35.3	17.8	8.4	13.8	11.9	12.8	13
Kläranlagen	Ablauf	41.5	19.1	7.9	11.8	9.5	10.2	102
					12.8	10.3	10.9[b]	94[a]

a) ohne Nullwerte; b) 96 Werte; n = Zahl der Werte

Relative Standardabweichungen

Proben		FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP
Sedimente							
Neckar		10.1	6.3	10.5	8.9	12.9	12.1
Neckarnebenflüsse		14.5	10.7	9.1	7.2	28.0	27.3
						15.7	14.5
Rhein		8.8	5.7	12.8	16.9	28.9	20.4
Donau		6.8	11.2	7.4	6.3	16.0	24.4
Klärschlämme							
Kläranlagen	Frisch	18.2	11.8	18.1	18.0	26.4	34.4
KA Tübingen I.	Frisch	10.2	6.8	11.7	12.5	16.2	10.0
KA Tübingen II.	Frisch	13.8	9.2	10.6	15.8	15.0	23.4
Kläranlagen	Faul	17.6	11.2	13.4	19.2	22.9	30.7
KA Tübingen I.	Faul	7.1	8.7	8.3	6.2	14.7	13.4
KA Tübingen II.	Faul	15.0	9.1	8.2	17.2	18.7	11.6
KA Tübingen I.	Belebt	21.6	12.8	9.1	13.4	25.0	29.4
KA Tübingen I.	Überschuß	10.4	11.3	9.0	11.2	33.0	25.1
Abwasser							
KA Tübingen I.	Zulauf	26.8	38.7	35.0	35.6	54.9	39.9
KA Tübingen I.	Ablauf	35.5	29.1	35.4	35.8	42.2	39.1
Kläranlagen	Ablauf	40.3	30.3	41.2	61.9	52.5	51.9
					52.4	41.1	44.0

Indenopyren gefunden wurden.

In den Kläranlagenabläufen schwanken die PAK-Konzentrationen zwischen <5 ng/l und 3307 (!) ng/l (Sirchingen)[a]. Von 110 untersuchten Kläranlagenabläufen liegen die Werte bei 24 Proben über 100 ng/l und bei 9 Proben über 250 ng/l, dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung[62].

6. Untersuchungen in der Kläranlage Tübingen

Vorher sei ein kurzer Exkurs über die Beschickung der Faultürme in der Tübinger Kläranlage mit Frischschlamm eingeschoben:[66]

Die beiden Faultürme haben jeweils einen Inhalt von 1200 m^3. Da täglich Frischschlamm von 100 - 200 m^3 in die Faultürme gepumpt wird, bedeutet das eine Aufenthaltsdauer von 20 - 24 Tagen. Der Faulschlamm wird während 12 Stunden des Tages umgewälzt. Die Umwälzpumpen haben eine Förderleistung von 180 m^3/h, was eine gute Durchmischung des Behälterinhalts gewährleistet. Während der anderen 12 Stunden steht der Inhalt still, damit sich der Feststoffanteil absetzen kann. Die Türme sind miteinander verbunden.

Die Beschickung der Faultürme mit Frischschlamm geschieht täglich. Während dieser Zeit wird nur der Inhalt eines Turmes umgewälzt. Der andere Inhalt steht bereits seit 12 Stunden, damit sich der Feststoffanteil absetzen kann. Dabei wird eine Hälfte des Frischschlamms in den einen, die andere Hälfte in den anderen Turm geleitet. Die entsprechende Menge Trübwassers, mit geringen Schlammanteilen, wird dabei aus dem zweiten Turm

---

a) möglicherweise partikelgebunden

verdrängt. Anschließend werden wieder beide Behälterinhalte umgewälzt. Der Turm, dem das Trübwasser entnommen wird, wechselt täglich. Pro Tag wird der Inhalt 12 Stunden umgewälzt und 12 Stunden stehengelassen. Das Trübwasser wird in die Nacheindicker gepumpt, wo der Feststoffanteil auf 50 % eingedickt wird und anschließend in die Kammerpressen zum Entwässern gelangt.

In den Faultürmen wird der Feststoffanteil des Schlammes durch anaerobe Gärung mittels Methanococcus unter Methanentwicklung von 5 % auf 3 % reduziert. Das heißt: Der Feststoffanteil geht um 40 % zurück. Die Behältertemperatur, bei der dieser Bakterienstamm arbeiten, beträgt 32 - 35 °C bei einem pH-Wert von 7 - 7,5, der mit Kalk eingestellt werden kann. Das Gärgas besteht nach der Entschwefelung aus 61,3 % Methan, 31,9 % Kohlendioxid und 6,8 % Stickstoff. Das Methan wird zur Erzeugung eines Teils der benötigten Elektrizität verwendet.

In der Kläranlage Tübingen wurden in der Zeit von Mai bis November 1980 insgesamt 93 Proben entnommen und auf ihren Gehalt an PAK untersucht. Es handelte sich dabei um Kläranlagenzu- und -abläufe (jeweils 24-h-Sammelproben), Frischschlammproben (vor Eintritt in das Belebtschlammbecken abgesetzter Schlamm), Faulschlammproben (in der Tübinger Anlage wird ausschließlich der oben beschriebene Frischschlamm ausgefault), eingedickte Überschußschlammproben und Belebtschlammproben. Es sollte hierbei über eine reine Bestandsaufnahme hinausgehend versucht werden, eine Bilanz für die PAK in den verschiedenen Probenarten aufzustellen.

Die Einzelergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt und graphisch in den Abb. 18-25 zu sehen.

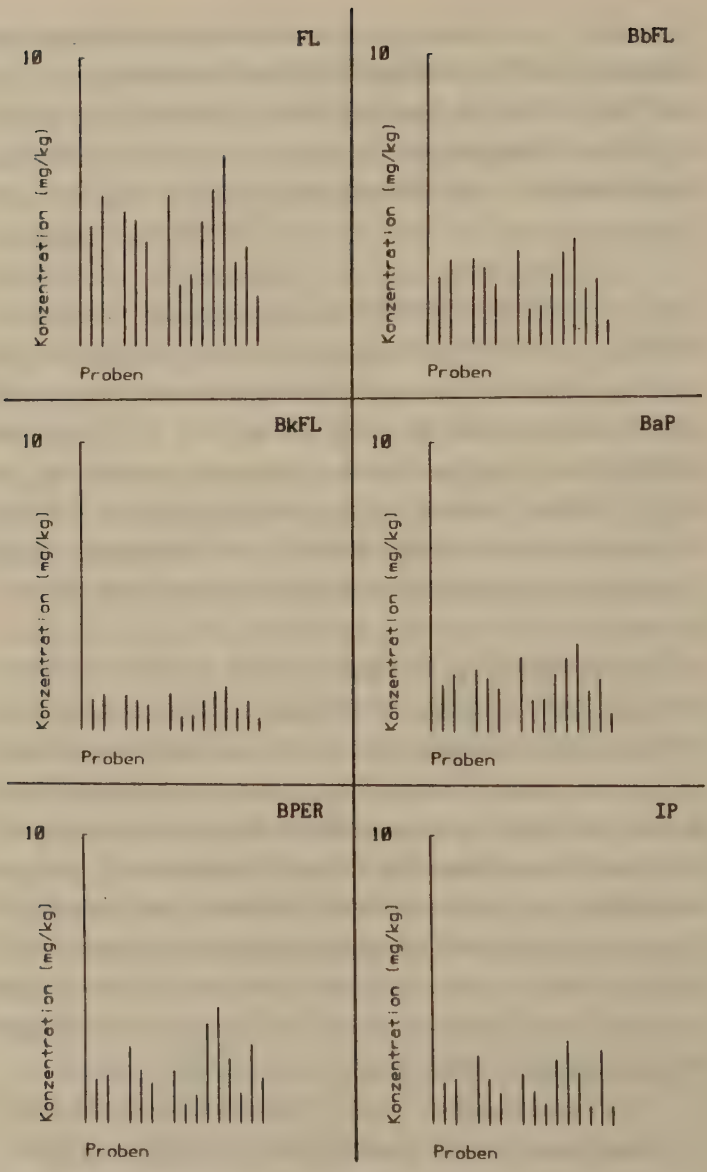


Abb. 18: KA Tübingen I., Eing. Überschußschlamm: Einzel-PAK

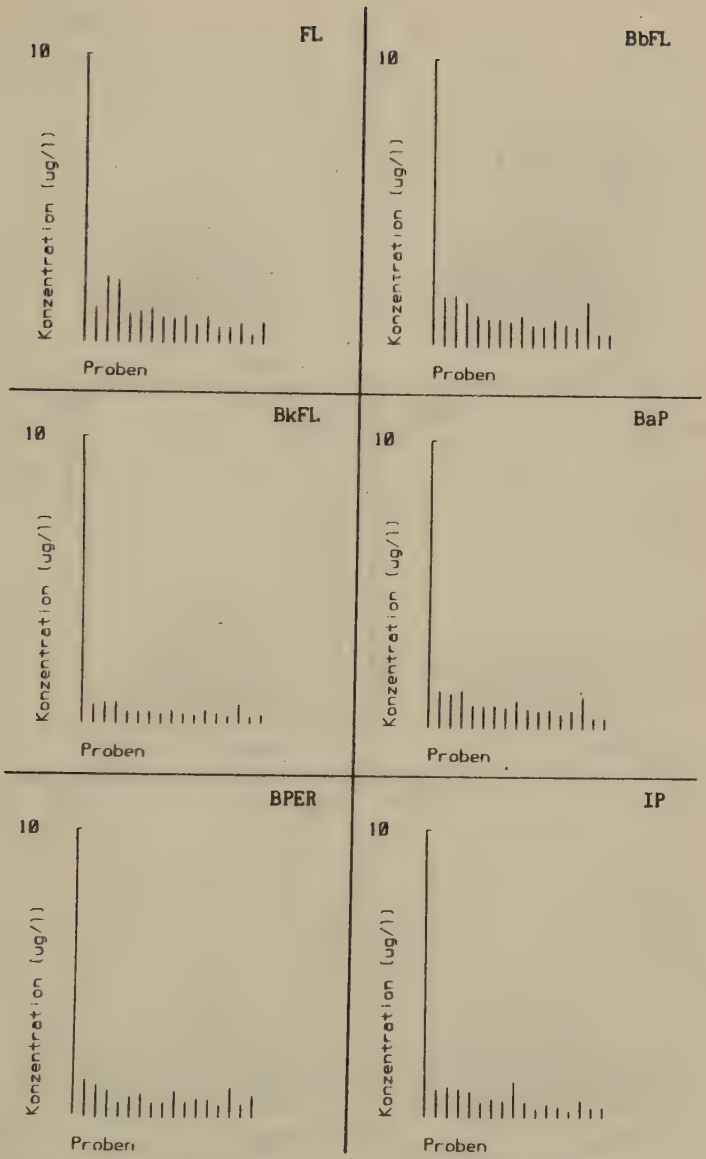


Abb. 19: KA Tübingen I., Belebtschlamm: Einzel-PAK

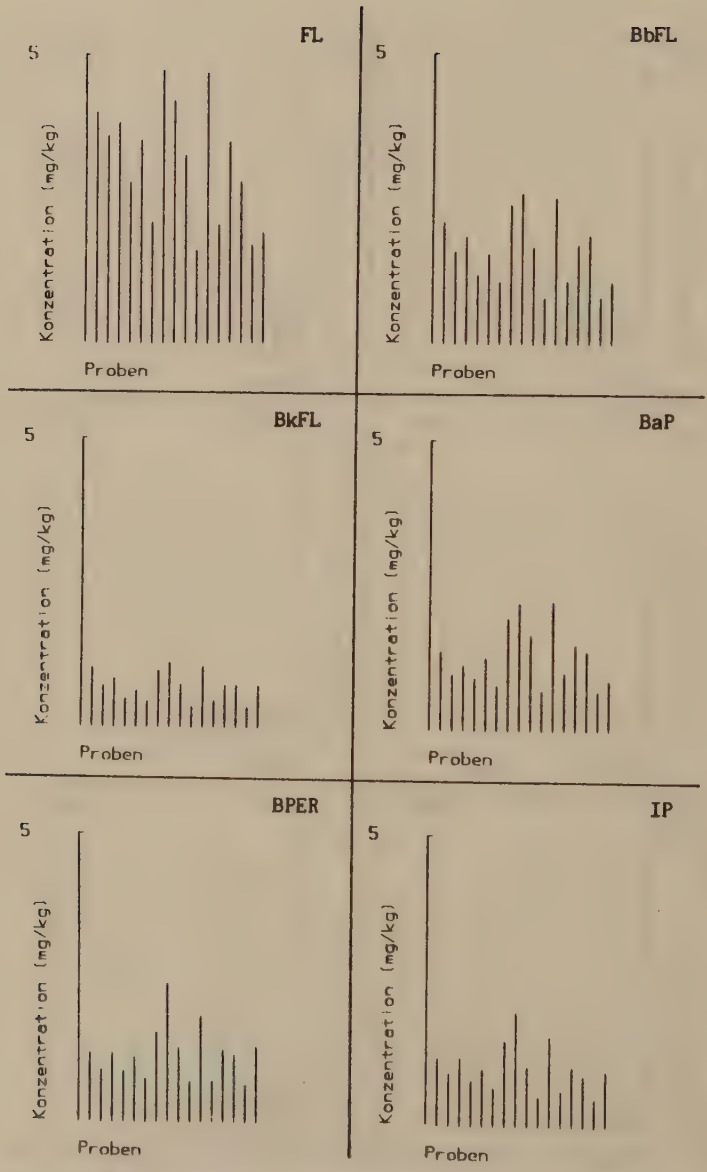


Abb. 20: KA Tübingen I., Frischschlamm: Einzel-PAK

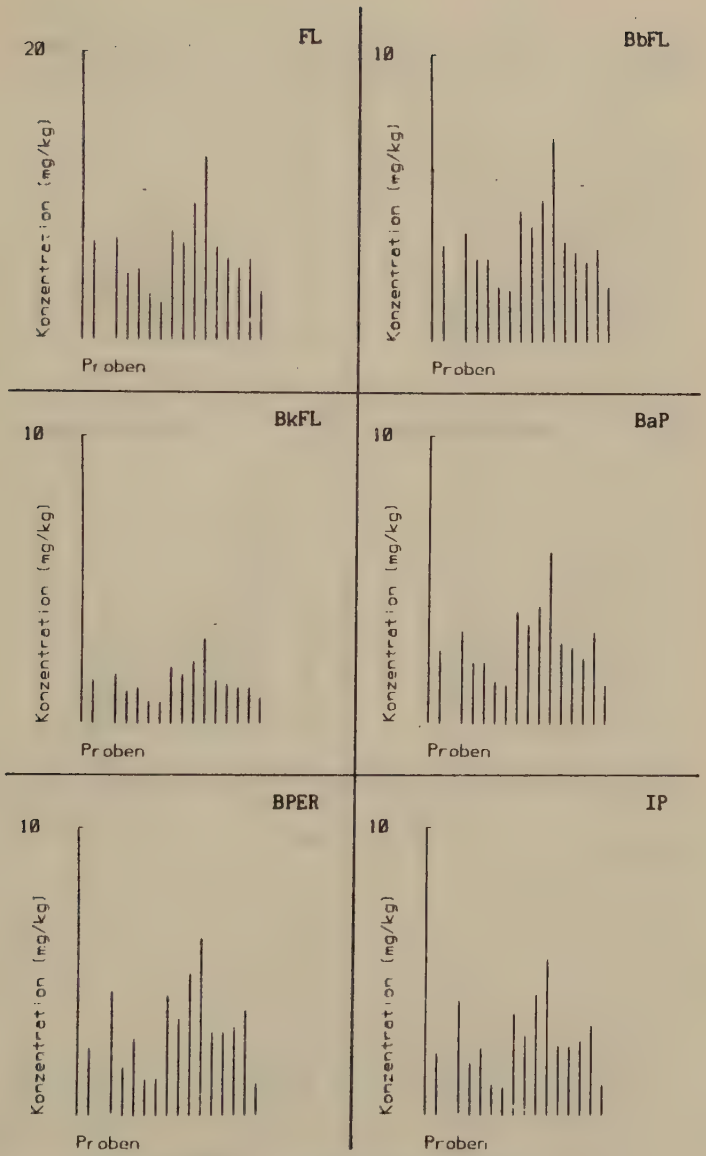


Abb. 21: KA Tübingen I., Faulschlamm: Einzel-PAK

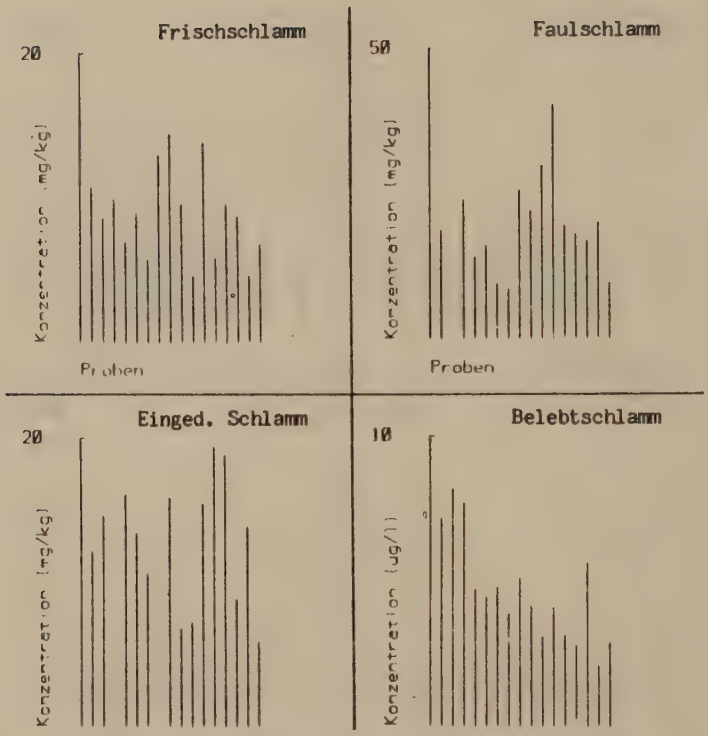


Abb. 22: KA Tübingen I., Schlämme: Summe PAK

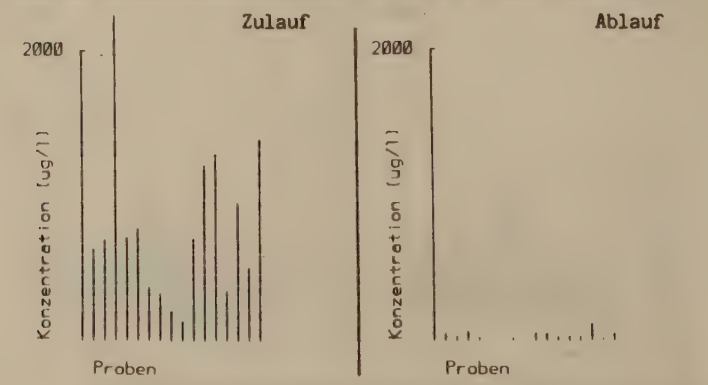


Abb. 23: KA Tübingen I., Zu- und Ablauf: Summe PAK

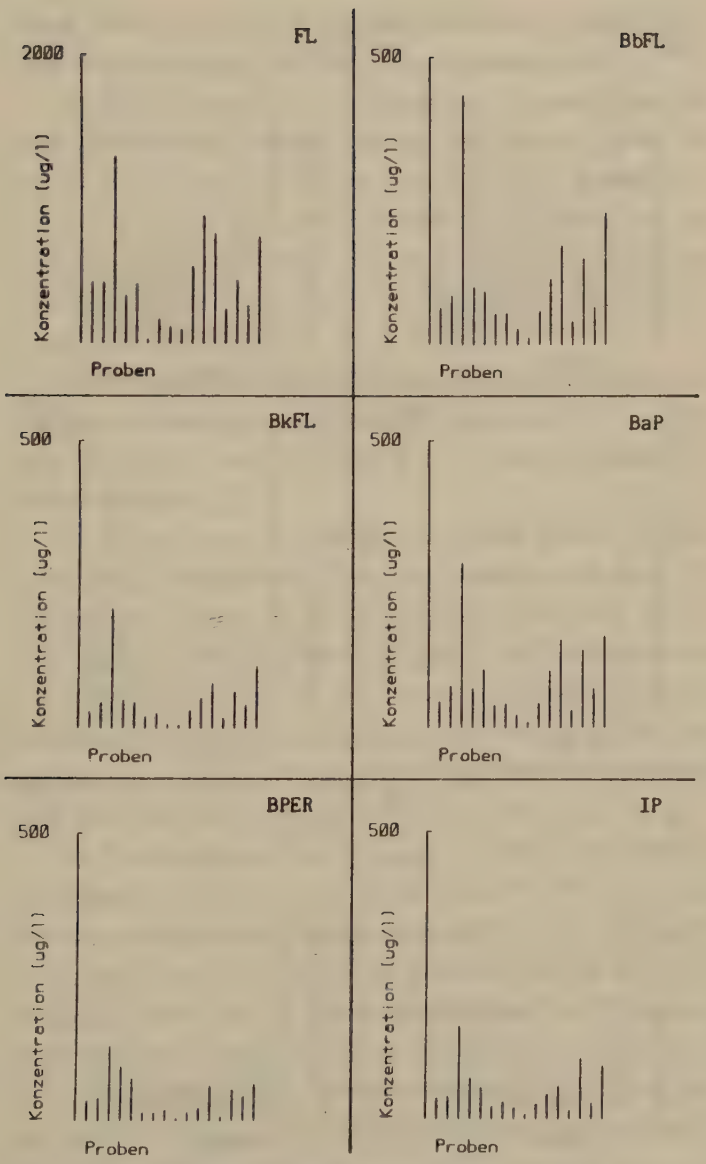


Abb. 24: KA Tübingen I., Zulauf: Einzel-PAK

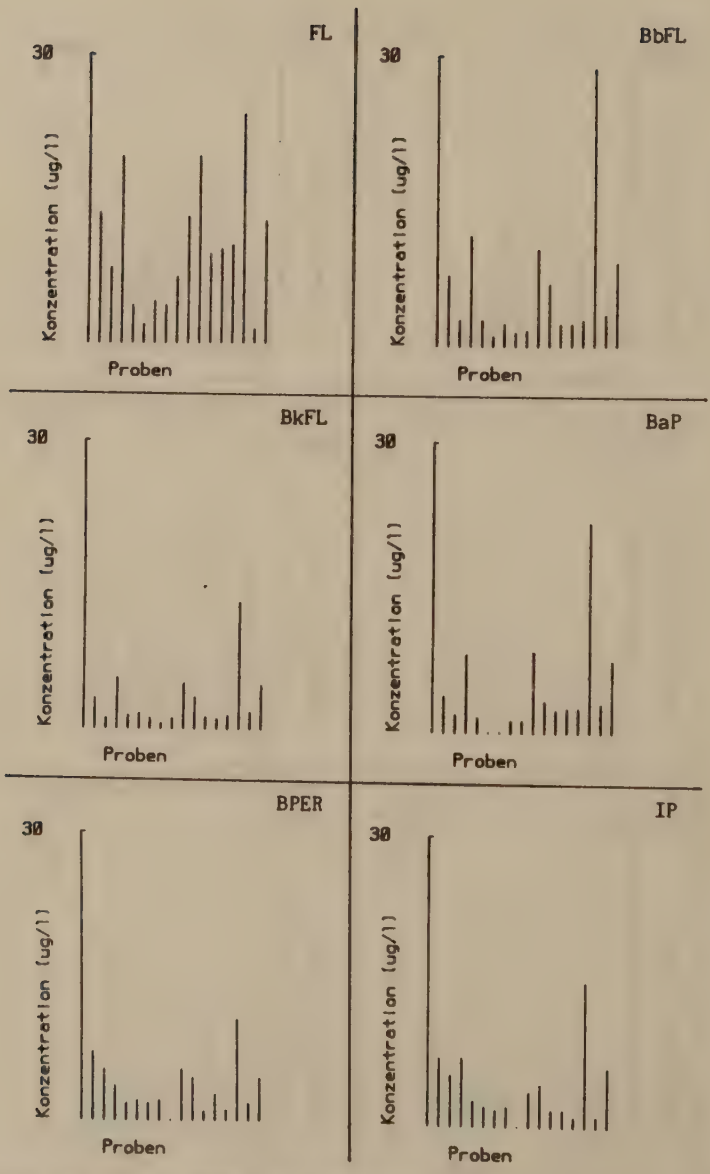


Abb. 25: KA Tübingen I., Ablauf: Einzel-PAK

Wenn man zunächst die PAK-Konzentrationen in den einzelnen Probenarten betrachtet, so ergibt sich folgendes Bild:

a) Kläranlagenzuläufe: Die Summe der Konzentrationen der sechs PAK schwanken zwischen 129 ng/l und 2504 ng/l (Abb. 24). Das PAK-Profil (Abb. 26) ist für alle Proben mit Ausnahme der Probe 6, die einen sehr geringen Fluoranthen-Anteil besitzt, recht ähnlich, unterscheidet sich aber von allen anderen PAK-Profilen durch den sonst verhältnismäßig hohen Fluoranthen-Anteil, der im Durchschnitt bei 56 % liegt.

b) Frischschlämme: Die PAK-Gehalte (Summe 6 PAK) schwanken zwischen 4,46 mg/kg und 14,39 mg/kg Trockengewicht (Abb. 20). Die PAK-Profile (Abb. 27) sind für alle Frischschlammproben nahezu identisch.

c) Faulschlämme: Die PAK-Gehalte (Summe 6 PAK) schwanken zwischen 8,7 mg/kg und 40,14 mg/kg Trockengewicht (Abb. 21). Die PAK-Profile (Abb. 28) der Faulschlämme sind wieder alle in etwa gleich, unterscheiden sich jedoch geringfügig von den Frischschlammprofilen im geringeren Fluoranthen-Anteil (32 % gegenüber 35 %) und dadurch bedingt etwas höheren Anteilen der übrigen PAK). Bei den anderen Kläranlagen wurde diese Beobachtung nicht gemacht (vergl. Abb. 16, 17 und Tab. 11).

d) Belebtschlämme: Die PAK-Gehalte (Summe 6 PAK) schwanken zwischen 2,1 mg/kg und 8,17 mg/kg (Abb. 19). Dabei wäre zu bemerken, daß die drei höchsten Werte (8,17; 7,16; 7,69 mg/kg) zu Beginn unserer Untersuchungen gemessen wurden, als in der Tübinger Kläranlage die Schlammrückführung ca. 75 % und der Feststoffanteil im Belebtschlammbecken um 5 g/l betrug. Ab Mitte Juni 1980 wurde die Schlammrückführung auf 50 % gesenkt und von da an betrug der maximale PAK-Gehalt 4,79 mg/kg bei

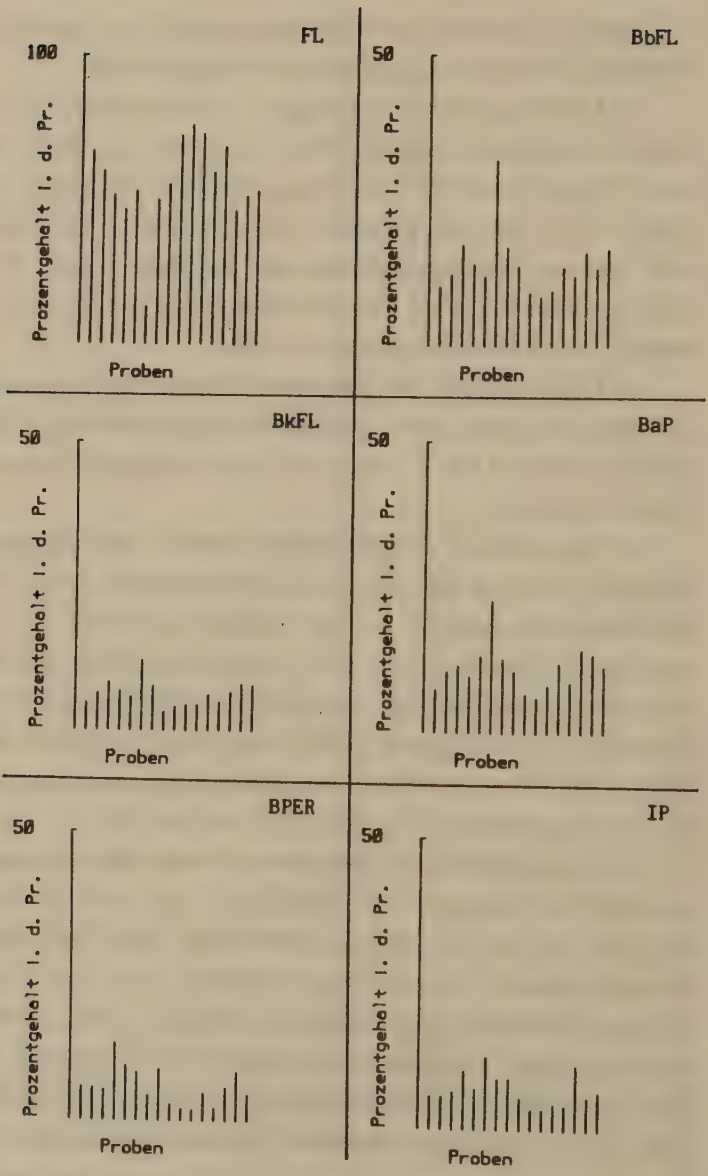


Abb. 26: KA Tübingen I., Zulauf: PAK-Profile

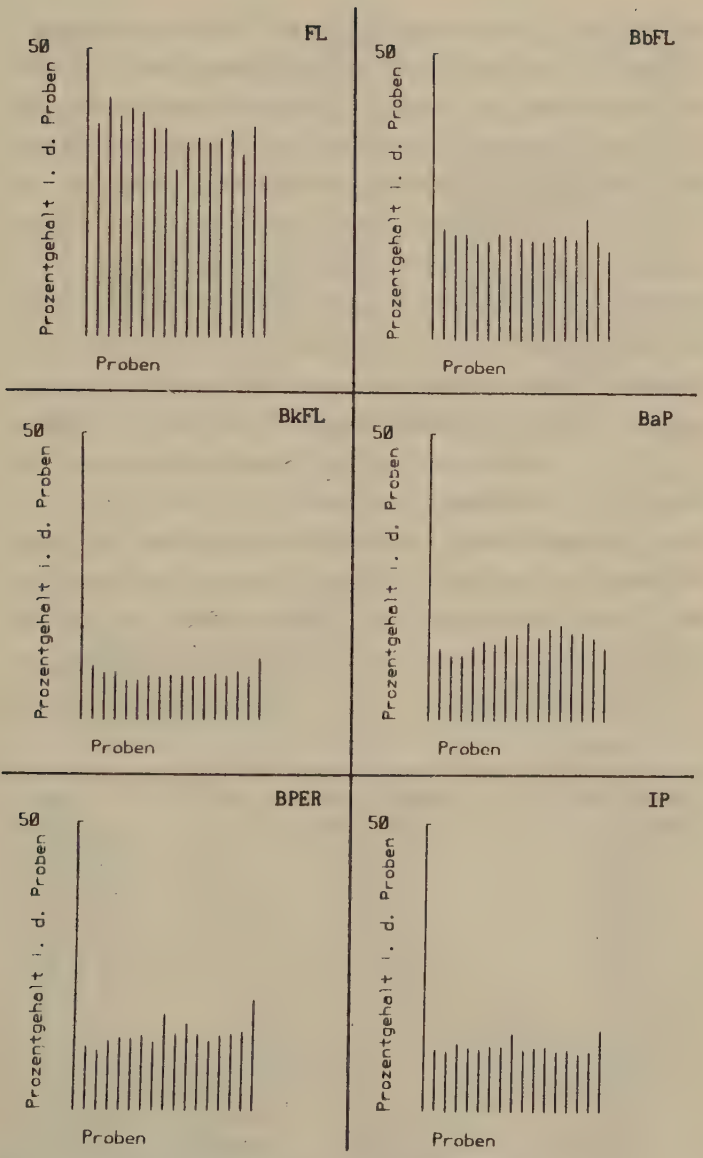


Abb. 27: KA Tübingen I., Frischschlamm: PAK-Profile

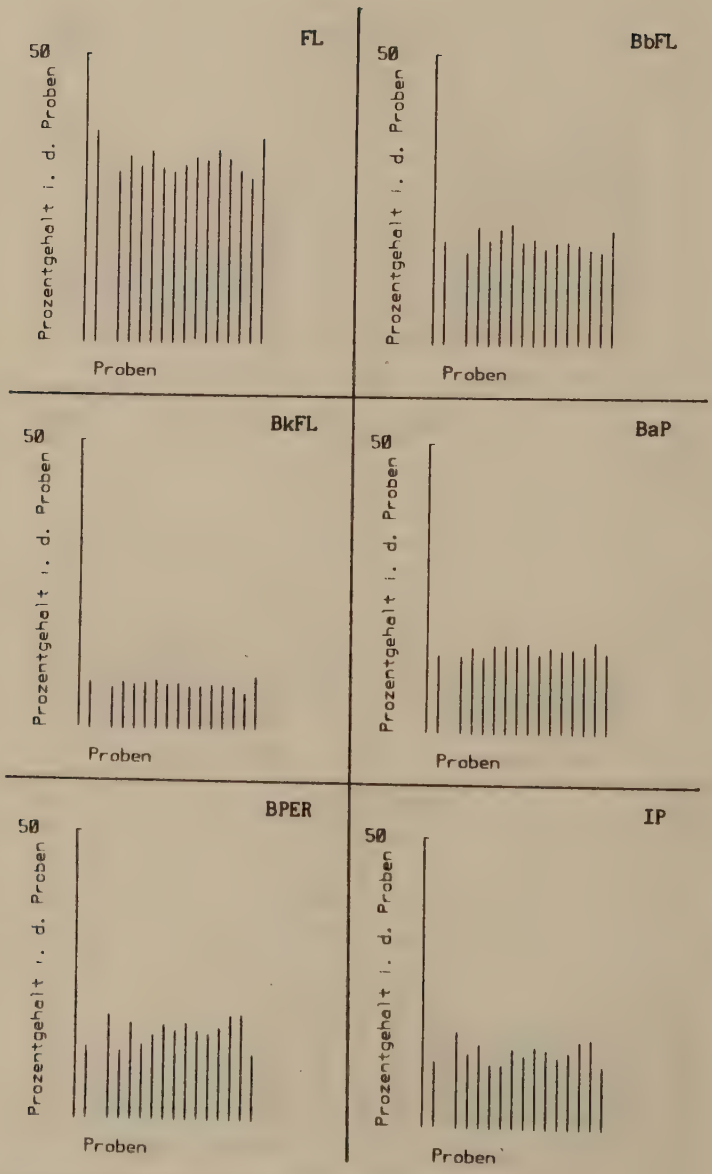


Abb. 28: KA Tübingen I., Faulschlamm: PAK-Profile

einem Feststoffanteil im Belebtbecken von ca. 2 g/l. Die PAK-Profile der Belebtschlämme (Abb. 29) zeichnen sich wieder durch eine einigermaßen weitgehende Identität aus, unterscheiden sich aber von den beiden vorher erwähnten Schlammsorten durch einen noch geringeren Fluoranthen-Anteil (durchschnittlich 21 %), der dem des Benzo(b)fluoranthens entspricht (22 %).

e) Kläranlagenabläufe: Die PAK-Gehalte schwanken zwischen <10 ng/l und 111 ng/l (Abb. 25). Die PAK-Profile (Abb. 30) sind in den Abläufen weniger konstant als in den übrigen Proben und sind am ehesten noch mit denen des Belebtschlamms zu vergleichen. Es ist möglich, daß es sich um partikelgebunde PAK handelt, die im Absetzbecken nicht entfernt wurden.

In der Tabelle 10 sind neben den einzelnen PAK-Konzentrationen die Feststoffgehalte sowie die in der Kläranlage an den Probenahmetagen insgesamt umgesetzten Schlamm- und Wasservolumina und die daraus errechneten PAK-Tagesmengen (Summe 6 PAK) angegeben. Eine Zusammenstellung dieser Werte findet sich in Tabelle 12.

Tab. 12: Tagesmengen PAH in Gramm in der Kläranlage Tübingen

Datum	Zulauf	Frischschlamm	Belebtschlamm
22.05.80 (Do)	18.3	85.3	349.3
18.06.80 (Mi)	25.9	43.1	345.6
03.07.80 (Do)	102.2	108.8	368.2
18.07.80 (Fr)	24.8	56.1	114.7
04.08.80 (Mo)	19.2	60.8	106.4
19.08.80 (Di)	8.4	22.4	91.0
10.09.80 (Fr)	8.6	64.2	78.6
25.09.80 (Do)	5.4	63.0	94.6
06.10.80 (Mo)	3.5	50.0	62.4
07.10.80 (Di)	14.7	11.1	58.6
08.10.80 (Mi)	42.7	105.3	72.7
09.10.80 (Do)	41.2	45.2	48.8
10.10.80 (Fr)	9.2	78.1	59.5
27.10.80 (Mo)	28.6	74.0	104.9
12.11.80 (Mi)	13.7	15.2	44.5
26.11.80 (Mi)	51.3	52.3	68.5

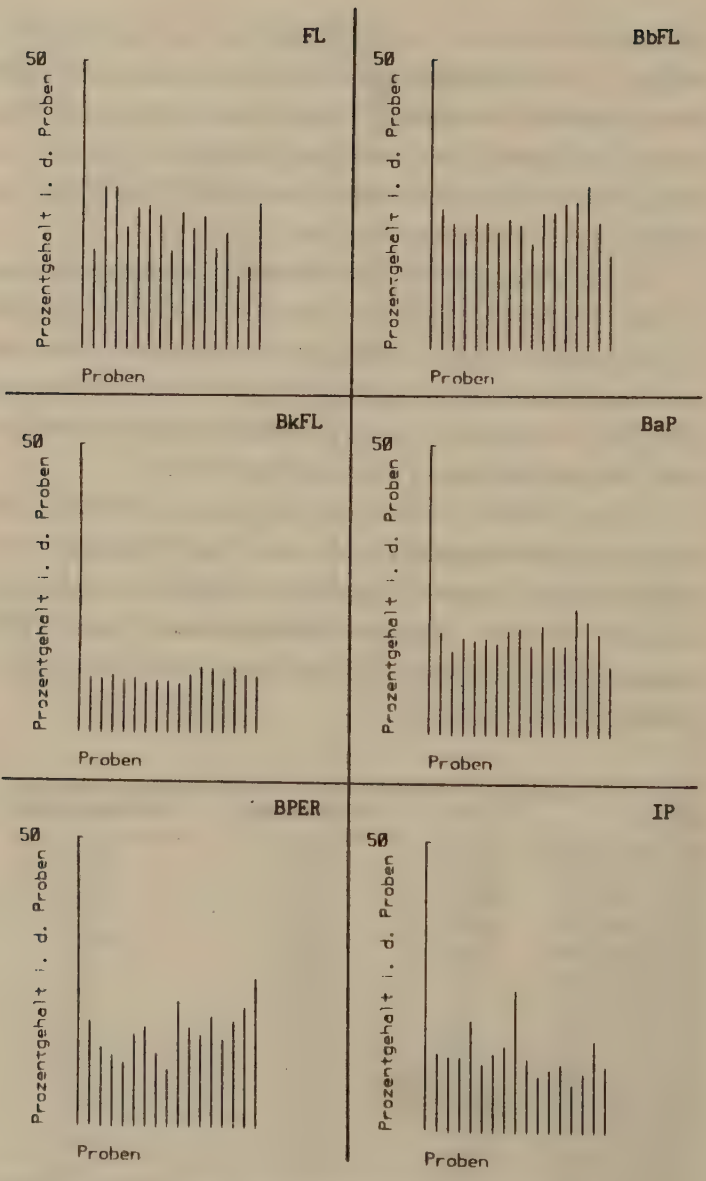


Abb. 29: KA Tübingen I., Belebtschlamm: PAK-Profile

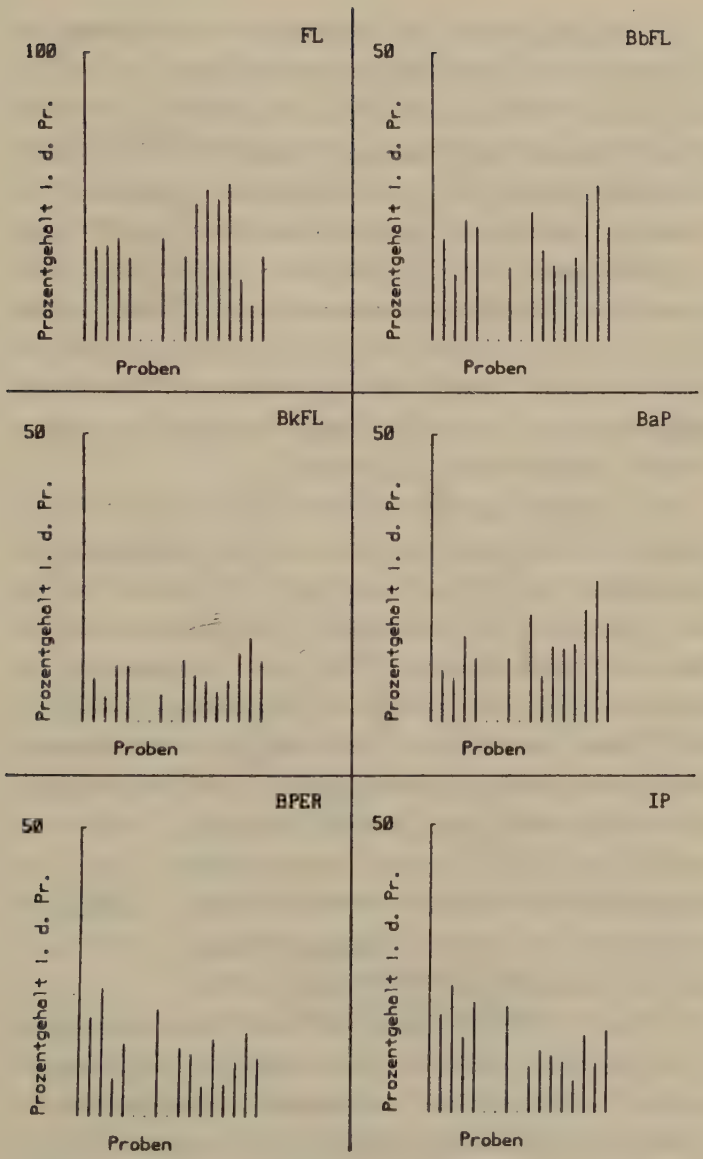


Abb. 30: KA Tübingen I., Ablauf: PAK-Profile

Es läßt sich hieraus keine Korrelation von Zulaufmenge und Frischschlamm- plus Belebtschlammenge herstellen, auch nicht, wenn man die Fünfzigprozent-Schlammrückführung in Betracht zieht. Die Summe PAK-Tagesmenge Frischschlamm plus einhalb Belebtschlamm sollte in etwa der Zulaufmenge entsprechen. Dies ist aber in den meisten Fällen nicht zutreffend. Die PAK-Menge im Frischschlamm ist meist schon höher als dem Zulauf entspricht. Dies ist deutlich zu erkennen bei den 5 Proben, die in der Woche vom 6. - 10. 10. 1980 täglich entnommen wurden. Ob dabei eine Rolle spielt, daß die entnommenen Proben nicht repräsentativ waren oder ob eine andere Ursache zugrunde liegt, ist ohne weiteres nicht zu beantworten.

Ein weiteres ungeklärtes Phänomen wurde beobachtet. Die PAK-Gehalte in den Faulschlammproben waren im Beobachtungszeitraum gegenüber den Frischschlammproben im Durchschnitt deutlich höher, als der etwa 40 %igen Abnahme an Feststoffen während der Faulung entsprechen sollte. So betrug der Durchschnitt für Faulschlamm 19.49 mg/kg und für den Frischschlamm 8.88 mg/kg. Abb. 31 zeigt, daß nahezu alle PAK-Summen bei den Faulschlammproben, trotz der hohen Schwankungsbreite, über den PAK-Summen der Frischschlämme lagen, wobei zu beachten ist, daß die an einem bestimmten Tag entnommene Faulschlammprobe nicht zu der am gleichen Tag entnommenen Frischschlammprobe in Bezug gebracht werden darf, da der Schlamm im Faulturm eine Verweildauer von durchschnittlich 20-24 Tagen besitzt.

So lag die Vermutung nahe, daß durch biologische Vorgänge in der Kläranlage PAK gebildet würden. Nach den Ausführungen in Abschnitt A, besonders nach den Befunden von Hase und Hites[32], ist aber eine Biosynthese von PAK durch anaerobe Bakterien, wie

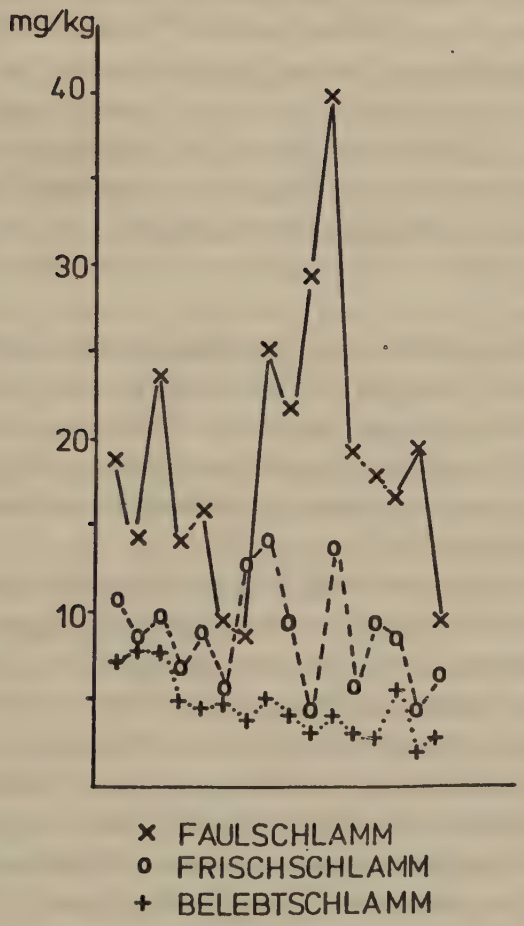

mg/kg
40
30
20
10
× FAULSCHLAMM
o FRISCHSCHLAMM
+ BELEBTSCHLAMM

Abb. 31

sie bei der Faulung vorkommen, auszuschließen. Bliebe nur die "Biotransformation" natürlicher oder anthropogener organischer Stoffe durch (anaerobe) Bakterien. Zumindest für Perylen und Phenanthren wird von Laflamme und Hites[48] eine solche Biotransformation diskutiert. Wenn man davon ausginge, daß aus organischen Stoffen als Vorläufer für eine anaerobe bakterielle Transformation bestimmte PAK gebildet werden könnten, würde dies möglicherweise erklären, warum in den Schlämmen stets ein sehr ähnliches PAK-Profil gefunden wird und warum die Bilanz des PAK-Gehalts im Kläranlagenzulauf und in Schlämmen nicht stimmt.

Weiterhin würde eine solche Annahme erklären, warum auch in Neckarsedimenten ein ähnliches PAK-Profil wie in den Schlämmen gefunden wird und weshalb der PAK-Gehalt in einzelnen Sedimentkernen mit zunehmender Schichttiefe stark ansteigt. Auch hier könnten vielleicht anaerobe Biotransformationsvorgänge eine Rolle spielen.

In der Literatur wurde die Herkunft der PAK in Sedimentproben aus Seen bereits mehrfach diskutiert,[48] aber bisher nicht endgültig beantwortet, da hier der Nachweis der Biotransformation schwierig zu führen ist und bisher vor allem über eine exakte Analyse der PAK-Profile mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie versucht wurde. Für Klärschlammproben wurden derartige Überlegungen bisher nicht beschrieben. Im Verlauf dieser Arbeiten wurden von Grimmer PAK-Analysen einiger Klärschlämme publiziert.[67] Auch er schreibt, daß er über die Herkunft der PAK in Klärschlämmen nichts aussagen kann, daß jedoch die PAK-Profile in den von ihm untersuchten Faulschlammproben untereinander weitgehend identisch waren, aber nicht den

PAK-Profilen von Luftproben entsprachen. Er kommt darüberhinaus zu dem Schluß, daß die im Klärschlamm gefundenen PAK nicht in den menschlichen Faeces enthalten sind, die somit als Ursache ausscheiden.

Die Frage, ob diese Biotransformationsvorgänge tatsächlich stattfinden, ließ sich aus der ersten Tübinger Probenserie nicht endgültig beantworten, da zum Beispiel bei den Klärschlämmen eine direkte Vergleichbarkeit einzelner Frischschlammproben mit entsprechenden Faulschlammproben nicht gegeben war.

So wurde versucht, das Problem von zwei Seiten anzugehen. Erstens wurden im Labormaßstab Faulversuche in Flaschen durchgeführt, und zweitens wurde eine zweite Probenserie von Frisch- und Faulschlämmen (je 57 Proben) über einen längeren Zeitraum (drei Monate) aus der Kläranlage Tübingen entnommen. Die Werte sind in Tabelle 13 aufgeführt und in den Abb. 32-34 graphisch dargestellt. Dabei ist ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Frisch- und Faulschlämmen sichtbar: Die Werte in den Frischschlammproben schwanken wesentlich mehr als in den Faulschlammproben (Frischschlämme: Werte von 5,8 bis 39,1, im Mittel 15,1 ± 7,1 ≙ ± 47 %; Faulschlämme: Werte von 10,9 bis 34,2, im Mittel 20,1 ± 4,1 ≙ ± 21 %). Außerdem scheint es, zumindest im Beobachtungszeitraum, so etwas wie einen zyklischen Verlauf der Gehalte im Frischschlamm zu geben, während die Gehalte in den Faulschlämmen nivelliert erscheinen. Dieses Bild ist in allen Einzel-PAK sichtbar und damit natürlich auch in den Summen.

Tab. 13: Frischschlamm (I)/Faulschlamm (II) KA Tübingen II.
25.11.81 - 06.02.82

Datum	Sorte	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
25.11.81 (Mi)	I	3.44	1.77	0.70	0.70	1.00	0.95	8.56
25.11.81 (Mi)	II	4.45	2.75	1.07	1.52	1.26	1.45	12.49
26.11.81 (Do)	I	4.33	2.46	0.93	1.37	1.33	1.35	11.78
26.11.81 (Do)	II	6.12	2.20	0.90	0.72	0.55	1.02	11.50
27.11.81 (Fr)	I	4.14	1.46	0.58	0.42	0.75	0.78	8.12
27.11.81 (Fr)	II	19.96	4.00	2.66	0.61	1.10	1.61	29.94
28.11.81 (Sa)	I	5.51	2.46	1.00	1.22	1.03	1.42	12.63
28.11.81 (Sa)	II	7.43	3.23	1.35	1.67	1.27	1.83	16.78
30.11.81 (Mo)	I	4.76	2.05	0.82	0.72	0.72	1.22	10.29
30.11.81 (Mo)	II	8.50	3.78	1.53	2.21	1.51	1.85	19.37
01.12.81 (Di)	I	5.62	2.60	1.01	1.11	1.16	1.52	13.02
01.12.81 (Di)	II	4.38	2.44	0.96	1.35	0.81	0.94	10.87
02.12.81 (Mi)	I	5.37	2.19	0.86	1.29	1.10	1.29	12.09
02.12.81 (Mi)	II	9.83	4.74	1.82	2.84	1.73	2.12	23.07
03.12.81 (Do)	I	5.75	2.86	1.09	1.67	1.20	1.21	13.78
03.12.81 (Do)	II	8.80	4.49	1.66	2.86	1.41	2.13	21.34
04.12.81 (Fr)	I	6.03	2.84	1.20	1.25	1.09	1.54	13.96
04.12.81 (Fr)	II	6.69	3.12	1.43	1.60	1.45	1.95	16.23
05.12.81 (Sa)	I	7.12	3.38	1.35	1.73	1.32	1.70	16.59
05.12.81 (Sa)	II	8.03	2.85	1.30	1.36	1.26	1.73	16.53
07.12.81 (Mo)	I	7.73	3.20	1.35	1.82	1.27	2.01	17.37
07.12.81 (Mo)	II	10.61	4.72	2.08	2.99	1.81	2.88	25.09
08.12.81 (Di)	I	5.55	2.51	1.02	1.27	0.92	1.47	12.74
08.12.81 (Di)	II	7.93	2.86	1.22	1.32	1.19	1.93	16.45
09.12.81 (Mi)	I	8.00	3.49	1.42	1.47	1.42	2.01	17.80
09.12.81 (Mi)	II	8.26	3.26	1.36	1.76	1.36	1.92	17.92
10.12.81 (Do)	I	9.28	4.03	1.62	2.08	1.43	2.53	20.96
10.12.81 (Do)	II	7.52	3.86	1.38	2.27	1.73	2.16	18.93
11.12.81 (Fr)	I	4.32	2.53	0.97	1.47	1.07	1.32	11.68
11.12.81 (Fr)	II	6.79	4.05	1.40	2.35	1.78	2.07	18.45
12.12.81 (Sa)	I	5.69	2.85	1.14	1.05	0.77	1.54	13.03
12.12.81 (Sa)	II	8.49	4.73	1.77	2.95	1.75	2.19	21.87
14.12.81 (Mo)	I	6.61	3.42	1.25	1.83	1.42	2.16	16.68
14.12.81 (Mo)	II	6.61	3.65	1.34	2.01	1.47	1.71	16.79
15.12.81 (Di)	I	7.21	3.82	1.46	2.17	1.79	1.80	18.24
15.12.81 (Di)	II	4.80	2.78	1.04	1.39	0.99	1.17	12.17
16.12.81 (Mi)	I	6.61	4.04	1.51	2.16	1.81	2.09	18.23
16.12.81 (Mi)	II	7.64	4.15	1.54	2.35	1.78	2.49	19.95
17.12.81 (Do)	I	3.24	2.46	0.95	1.25	1.06	1.69	10.65
17.12.81 (Do)	II	8.18	4.43	1.60	2.75	1.75	2.18	20.90
18.12.81 (Fr)	I	2.63	2.07	0.78	0.99	0.70	1.55	8.71
18.12.81 (Fr)	II	8.00	4.16	1.49	2.52	1.87	2.18	20.22
19.12.81 (Sa)	I	2.19	1.40	0.50	0.64	0.64	1.03	6.40
19.12.81 (Sa)	II	6.79	3.86	1.37	2.16	1.55	2.07	17.80
21.12.81 (Mo)	I	4.71	2.38	0.90	1.42	1.07	1.18	11.65
21.12.81 (Mo)	II	7.05	3.93	1.44	2.40	1.47	1.83	18.12

Tab. 13: Frischschlamm (I)/Faulschlamm (II) KA Tübingen
25.11.81 - 06.02.82 (Fortsetzung)

Datum	Sorte	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
22.12.81 (Di)	I	2.06	1.32	0.53	0.77	0.89	0.99	6.56
22.12.81 (Di)	II	7.30	4.12	1.52	2.45	2.19	2.74	20.33
23.12.81 (Mi)	I	1.42	1.17	0.47	0.60	0.62	1.50	5.77
23.12.81 (Mi)	II	8.27	4.74	1.70	2.71	1.67	2.23	21.31
24.12.81 (Do)	I	5.65	2.70	1.00	1.46	1.30	1.39	13.50
24.12.81 (Do)	II	7.68	4.05	1.54	2.42	2.09	2.38	20.15
28.12.81 (Mo)	I	2.16	2.19	0.82	0.82	1.00	1.42	8.40
28.12.81 (Mo)	II	5.20	3.84	1.42	1.91	1.71	1.64	15.72
29.12.81 (Di)	I	3.73	2.77	1.10	1.25	1.19	1.27	11.30
29.12.81 (Di)	II	12.60	7.53	2.78	4.46	3.20	3.63	34.19
30.12.81 (Mi)	I	5.84	3.09	1.23	1.58	1.24	1.52	14.50
30.12.81 (Mi)	II	9.76	5.43	2.00	3.35	2.08	2.74	26.36
31.12.81 (Do)	I	5.38	2.93	1.16	1.34	1.29	1.65	13.75
31.12.81 (Do)	II	8.39	5.03	1.79	3.13	2.20	2.40	22.94
07.01.82 (Do)	I	13.52	9.39	3.33	4.84	3.77	4.28	39.13
07.01.82 (Do)	II	5.62	3.69	1.37	1.98	2.12	2.07	16.84
08.01.82 (Fr)	I	8.66	6.19	2.30	2.96	2.60	3.26	25.97
08.01.82 (Fr)	II	3.82	3.93	1.41	2.06	1.90	2.15	15.27
09.01.82 (Sa)	I	7.36	5.37	1.89	2.83	2.30	2.82	22.56
09.01.82 (Sa)	II	5.98	4.81	1.72	3.04	2.29	2.27	20.11
11.01.82 (Mo)	I	6.43	5.13	1.90	2.59	1.86	2.35	20.27
11.01.82 (Mo)	II	7.28	4.98	1.72	3.25	2.52	2.35	22.08
12.01.82 (Di)	I	5.03	3.77	1.42	1.95	1.68	1.84	15.69
12.01.82 (Di)	II	7.53	5.24	1.83	3.40	2.29	2.30	22.58
13.01.82 (Mi)	I	5.11	3.36	1.23	1.84	1.76	1.70	15.00
13.01.82 (Mi)	II	8.19	5.66	1.87	3.35	3.02	2.67	24.75
14.01.82 (Do)	I	2.44	1.46	0.57	0.71	0.78	0.73	6.69
14.01.82 (Do)	II	8.55	5.93	1.95	3.74	2.97	2.73	25.86
15.01.82 (Fr)	I	4.28	2.95	1.10	1.57	1.28	1.62	12.80
15.01.82 (Fr)	II	7.97	4.81	1.63	2.53	2.38	2.58	21.89
16.01.82 (Sa)	I	2.88	1.49	0.55	0.60	0.72	0.81	7.04
16.01.82 (Sa)	II	8.30	5.25	1.75	2.77	2.66	2.76	23.49
18.01.82 (Mo)	I	4.16	1.99	0.70	0.87	0.91	1.07	9.71
18.01.82 (Mo)	II	8.24	4.92	1.64	2.52	2.36	2.47	22.14
19.01.82 (Di)	I	6.75	3.06	1.04	1.73	1.44	1.28	15.30
19.01.82 (Di)	II	8.62	5.15	1.72	2.94	2.45	2.83	23.70
20.01.82 (Mi)	I	3.52	2.18	0.57	1.07	0.81	0.88	9.04
20.01.82 (Mi)	II	8.70	4.68	1.52	2.62	2.22	2.37	22.10
21.01.82 (Do)	I	2.93	2.21	0.62	1.14	0.89	0.82	8.61
21.01.82 (Do)	II	8.52	4.39	1.45	2.49	2.08	2.19	21.12
22.01.82 (Fr)	I	3.41	2.28	0.66	1.13	0.91	0.80	9.19
22.01.82 (Fr)	II	7.92	4.59	1.53	2.49	2.20	2.35	21.08
23.01.82 (Sa)	I	3.79	2.32	0.64	1.22	0.98	0.80	9.74
23.01.82 (Sa)	II	6.59	3.29	1.11	1.71	1.45	1.73	15.88
25.01.82 (Mo)	I	6.78	2.89	1.03	1.67	1.51	1.69	15.58
25.01.82 (Mo)	II	7.59	4.19	1.39	2.07	1.90	2.17	19.32

Tab. 13: Frischschlamm (I)/Faulschlamm (II) KA Tübingen
25.11.81 - 06.02.82 (Fortsetzung)

Datum	Sorte	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
26.01.82 (Di)	I	4.96	2.77	0.92	1.51	1.27	1.42	12.86
26.01.82 (Di)	II	7.35	3.77	1.24	2.04	1.73	1.80	17.93
27.01.82 (Mi)	I	5.25	2.70	0.85	1.44	1.18	1.09	12.50
27.01.82 (Mi)	II	7.76	4.37	1.42	2.44	1.95	1.74	19.69
28.01.82 (Do)	I	5.90	2.98	0.93	1.71	1.33	1.44	14.31
28.01.82 (Do)	II	8.14	4.48	1.45	2.58	2.00	2.17	20.81
29.01.82 (Fr)	I	8.81	4.24	1.30	2.48	1.99	1.83	20.65
29.01.82 (Fr)	II	8.29	4.02	1.26	2.32	1.93	2.05	19.87
30.01.82 (Sa)	I	10.36	5.37	1.79	3.50	2.78	3.08	26.87
30.01.82 (Sa)	II	5.67	3.93	1.13	2.12	1.65	1.67	16.18
01.02.82 (Mo)	I	12.32	6.35	2.95	4.65	4.30	4.89	35.47
01.02.82 (Mo)	II	7.92	4.47	1.47	2.47	2.14	2.20	20.66
02.02.82 (Di)	I	10.28	6.67	2.50	4.55	3.64	3.89	31.53
02.02.82 (Di)	II	7.37	4.92	1.37	2.58	2.16	2.29	20.69
03.02.82 (Mi)	I	9.47	6.14	2.14	3.96	3.08	3.35	28.13
03.02.82 (Mi)	II	7.47	4.85	1.44	2.65	2.36	2.46	21.22
04.02.82 (Do)	I	7.85	4.26	1.46	2.51	2.37	2.25	20.72
04.02.82 (Do)	II	7.79	4.95	1.64	2.82	2.29	2.63	22.12
05.02.82 (Fr)	I	7.32	4.09	1.45	2.40	2.16	2.42	19.84
05.02.82 (Fr)	II	8.62	5.01	1.66	2.92	2.72	2.35	23.27
06.02.82 (Sa)	I	6.23	3.32	1.00	1.83	1.62	1.56	15.56
06.02.82 (Sa)	II	7.54	3.89	1.36	2.26	2.03	1.98	19.05

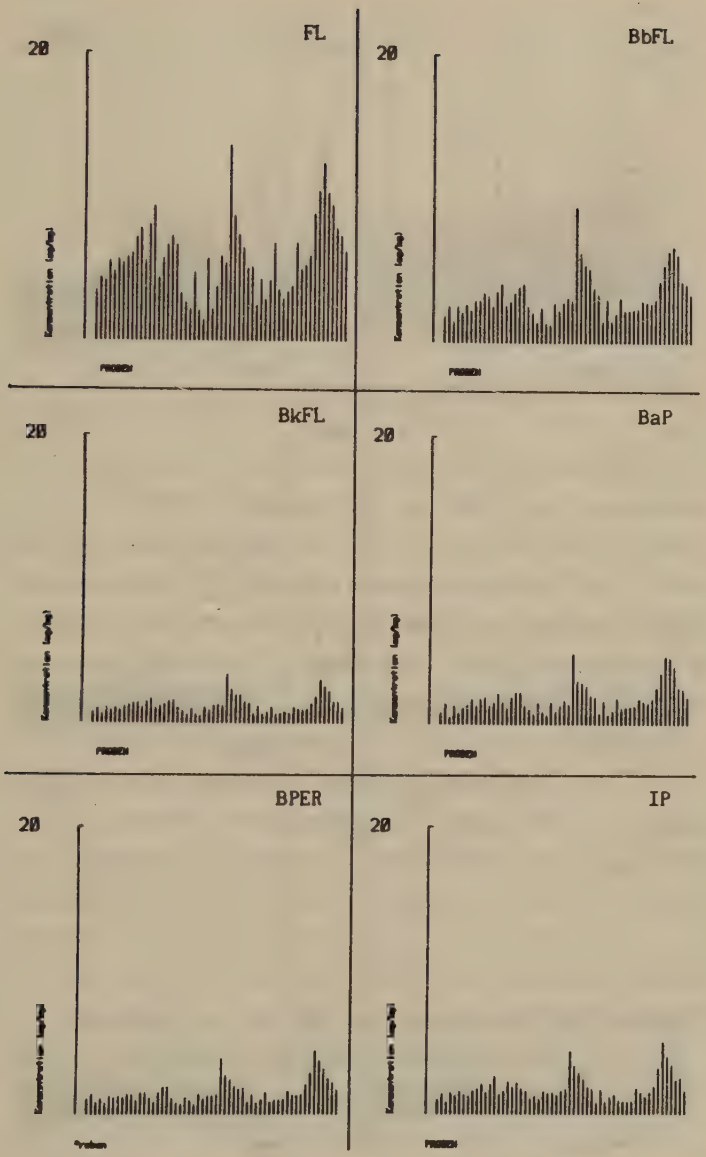


Abb. 32: KA Tübingen II., Frischschlamm: Einzel-PAK

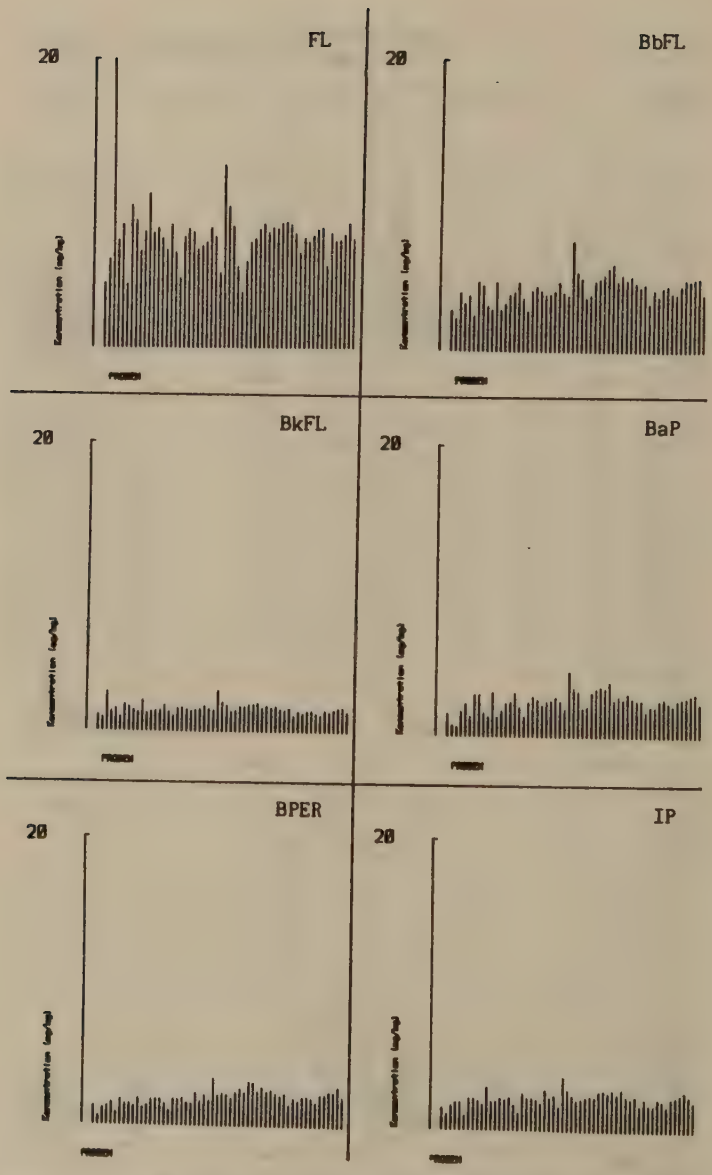


Abb. 33: KA Tübingen II., Faulschlamm: Einzel-PAK

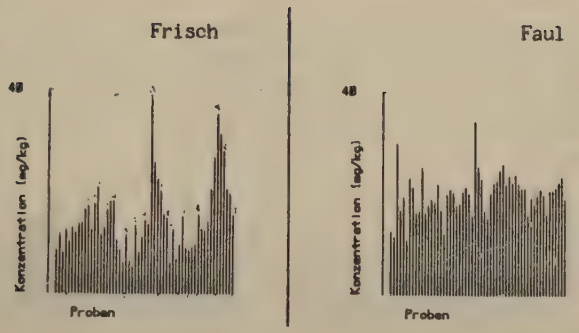


Abb. 34: KA Tübingen II., Frisch- u. Faulschlämme: Summe PAK

Betrachtet man nun aber die jeweiligen Profile (Abb. 35 und 36) der beiden Schlammsorten, so fällt eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den relativen Zusammensetzungen beider Schlammsorten auf. (Von dem Indenopyren-Profil der Frischschlämme einmal abgesehen, wo eine Reihe von Indenopyren-Gehalten erhöht auftreten.) Die Beobachtung in der ersten Serie, daß sich die Fluoranthen-Anteile in den beiden Sorten unterscheiden (35 % in den Frischschlämmen und 32 % in den Faulschlämmen), wird hier nicht wiederholt (beide ca. 38-39 %).

Wenn man die Verhältnisse der Summen der Faul- zu den Frischschlämmen zeitversetzt im Abstand von 20-24 Tagen (Verweildauer in den Faultürmen) betrachtet, so ergeben sich die Werte der Tab. 14.

Wie man sieht, sind die Werte sehr uneinheitlich. Man kann aus ihnen weder auf eine Zu- noch Abnahme der PAK-Gehalte in den Faul- gegenüber den Frischschlämmen schließen.

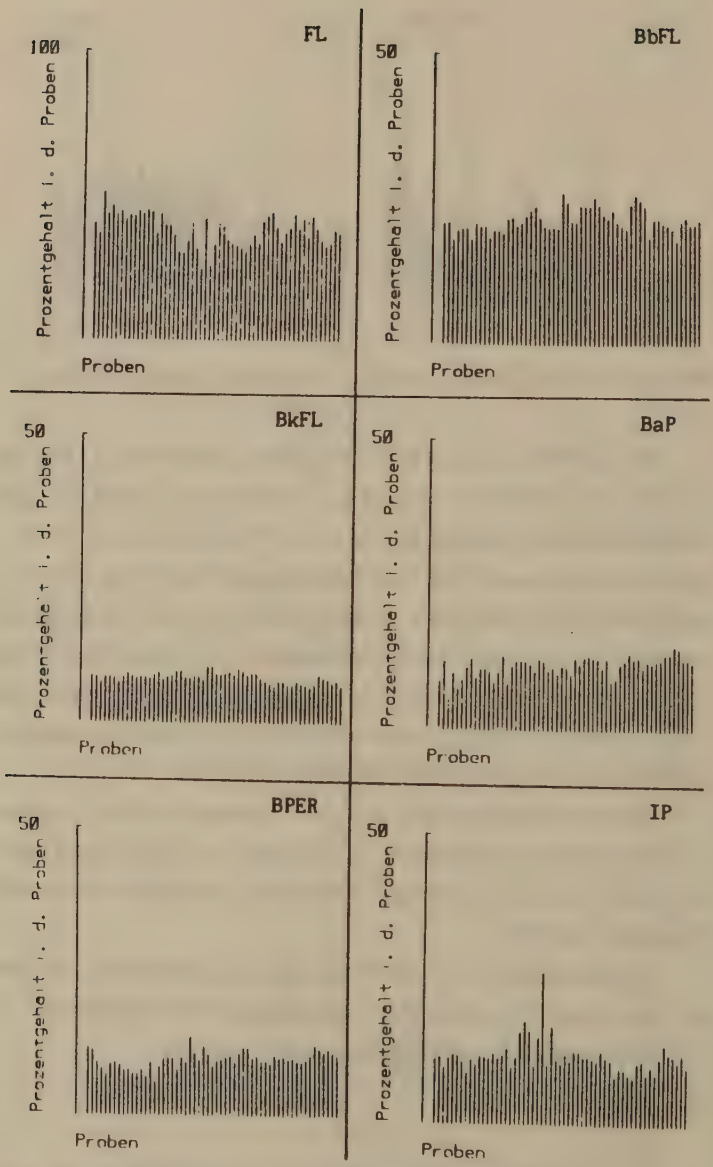


Abb. 35: KA Tübingen II., Frischschlamm: PAK-Profile

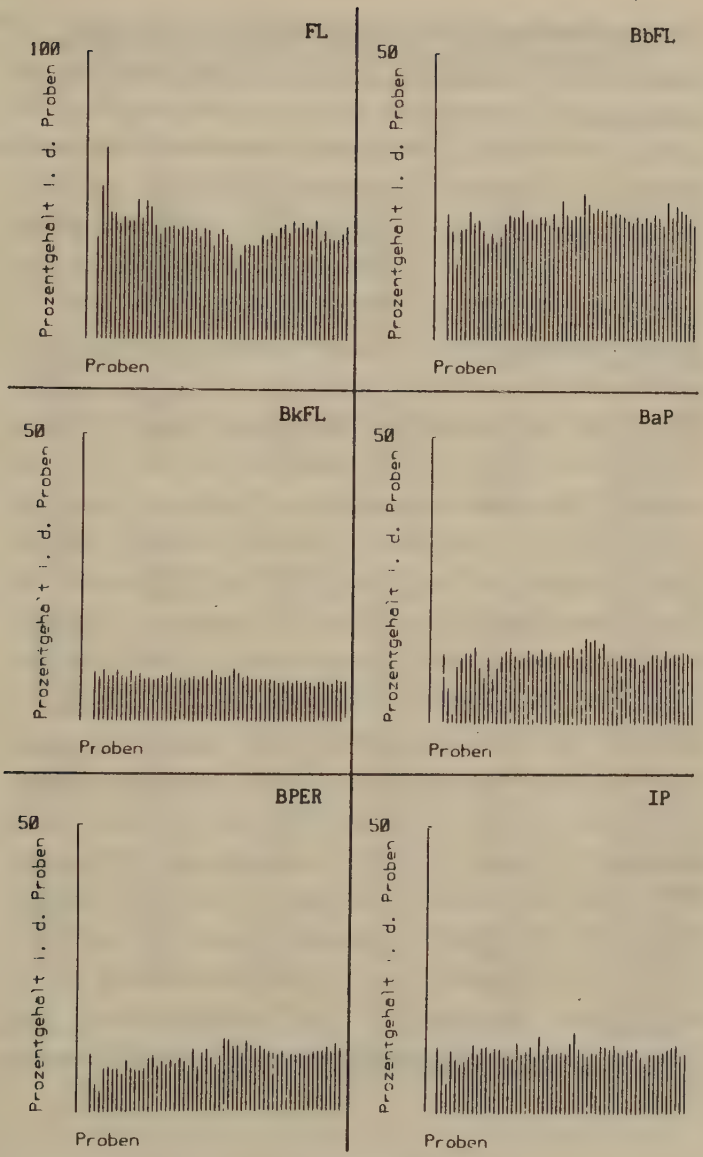


Abb. 36: KA Tübingen II., Faulschlamm: PAK-Profile

Tab. 14: **Verhältnis Faul- zu Frischschlamm in der Summe der 6 PAK nach a) 20, b) 21, c) 22, d) 23 und e) 24 Tagen***

Anfangsdatum	a	b	c	d	e
25.11.81	1.49	2.33	2.44	2.36	2.08
26.11.81	1.69	1.77	1.72	1.51	-
27.11.81	2.57	2.49	2.19	-	2.23
28.11.81	1.60	1.41	-	1.43	1.61
30.11.81	-	1.76	1.98	2.07	1.96
01.12.81	1.39	1.56	1.64	1.55	-
02.12.81	1.68	1.76	1.67	-	-
03.12.81	1.55	1.46	-	-	-
04.12.81	1.44	-	-	-	1.13
05.12.81	-	-	-	0.95	2.06
07.12.81	-	0.91	1.97	1.52	1.32
08.12.81	0.61	1.32	1.02	0.88	-
09.12.81	1.92	1.48	1.29	-	-
10.12.81	1.26	1.09	-	-	-
11.12.81	1.96	-	-	-	-
14.12.81	-	-	-	-	1.01
15.12.81	-	-	-	0.92	0.84
16.12.81	-	-	0.92	0.84	1.10
17.12.81	-	1.58	1.43	1.89	-
18.12.81	1.93	1.75	2.31	-	2.53
19.12.81	2.39	3.14	-	3.45	3.53
21.12.81	-	1.90	1.94	2.12	2.22
22.12.81	3.37	3.44	3.77	3.94	3.34
23.12.81	3.91	4.29	4.48	3.79	4.07
24.12.81	1.83	1.92	1.62	1.74	-
28.12.81	-	2.64	2.82	2.63	2.51
29.12.81	1.96	2.10	1.96	1.87	1.87
30.12.81	1.63	1.52	1.46	1.45	1.10
31.12.81	1.61	1.54	1.53	1.15	-
07.01.82	0.50	0.53	0.51	0.41	-
08.01.82	0.80	0.77	0.62	-	0.80
09.01.82	0.88	0.72	-	0.92	0.92
11.01.82	-	1.02	1.02	1.05	1.09
12.01.82	1.32	1.32	1.35	1.41	1.48
13.01.82	1.38	1.41	1.47	1.55	1.27
14.01.82	3.17	3.31	3.48	2.85	-
15.01.82	1.73	1.82	1.49	-	-
16.01.82	3.31	2.71	-	-	-

* Aufenthaltsdauer im Faulturm: 20 - 24 Tage

Es wurden dann vier Faulversuche in Flaschen unternommen, um der Frage nach der internen Bildung der PAK während der Schlammfaulung nachzugehen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 sichtbar. Die Proben wurden zu Anfang, nach ca. 4 Wochen und dann nach etwa 60 Tagen analysiert. Dabei ist festzustellen, daß der Feststoffanteil im Schnitt um etwa 30 % reduziert wird, was eine korrekte Faulung bestätigt.

Dies muß berücksichtigt werden, denn allein durch diesen Rückgang erhöht sich der Gehalt an PAK in mg/kg Trockensubstanz, auch wenn keine PAK gebildet werden, so daß der Gehalt nach der Faulung diesen Faktor (nennen wir ihn "Nullfaktor") wesentlich überschreiten muß, um einen Effekt sichtbar werden zu lassen. Die ersten beiden Versuche wurden mit Trübwasser, und die beiden letzten ohne Trübwasser durchgeführt. Diese Maßnahme hatte aber keinen Einfluß auf das Ergebnis, obwohl eventuell zu erwarten gewesen wäre, daß durch Trübwasserzugabe mehr anaerobe Bakterien in den Versuch gelangen. Der Versuch Nr. 4 wurde mit Frisch- und Faulschlamm im Verhältnis 3:1 gefahren, sozusagen mit Faulschlamm "geimpft". Das Volumen der Ansätze betrug jeweils ca. 2-3 l. Betrachtet man nun den gefundenen Zuwachs mit dem "Nullfaktor", so kann man sagen, daß er nicht signifikant von diesem abweicht. Somit ist eine Bildung von PAK während der Faulung nicht nachzuweisen. Damit scheint es für die Biosynthesehypothese zur Bildung von PAK, zumindest bei der Klärschlammfaulung, keinen Anhaltspunkt zu geben. (Der Wert von Benzo(ghi)perylen, 3,95 mg/kg bzw. Faktor 2,1, in Versuch 4/2 muß als Ausreißer betrachtet werden.)

Die Betrachtung der Biosynthese als eine Hauptquelle für die Sediment-PAK ist m. E. in Frage zu stellen, ohne damit den biochemischen Ursprung einiger weniger PAK ganz ausschließen zu wollen. Allerdings konnte er noch nicht überzeugend gezeigt werden.

Darüberhinaus ist die Frage einer Biosynthese von PAK sehr schwer zu beantworten, da diese Verbindungen ubiquitär auftreten und damit eine permanente Kontaminationsgefahr für Experimente darstellen.

Tab. 15: Faulversuche

Versuch	Probennahme nach	Trockensubstanz in g in 340 ml
1 (mit Trübwasser)		22.5
1/1	28 Tagen	16.1
1/2	64 Tagen	16.0
2 (mit Trübwasser)		13.6
2/1	27 Tagen	9.5
2/2	63 Tagen	10.4
3 (ohne Trübwasser)		26.3
3/1	24 Tagen	18.2
3/2	60 Tagen	19.7
4 a) Frischschlamm		21.5
b) Faulschlamm		11.5 ber.: 19.0
4/1	14 Tagen	16.5
4/2	22 Tagen	16.6

Versuch	FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
1	2.72	1.53	0.52	0.94	1.27	0.95	7.93
1/1	4.30	2.44	0.81	1.60	2.04	1.52	12.71
1/2	4.58	2.13	0.74	1.42	1.78	1.60	12.25
2	2.66	1.47	0.50	0.95	1.06	1.23	7.87
2/1	3.41	1.93	0.64	1.25	1.72	1.30	10.25
2/2	3.79	1.67	0.64	1.19	1.53	1.31	10.13
3	3.37	1.70	0.58	1.06	1.05	1.15	8.91
3/1	4.12	2.15	0.72	1.35	1.45	1.68	11.47
3/2	4.35	1.97	0.69	1.33	1.50	1.25	11.09
4a	6.00	2.91	1.02	1.89	1.74	1.87	15.43
4b	6.40	3.26	1.13	2.30	2.87	2.01	17.97
4ber*	6.05	2.96	1.03	1.94	1.89	1.89	15.76
4/1	6.14	3.11	1.03	2.34	2.87	2.13	17.62
4/2	9.93	4.11	1.34	3.20	3.95	2.56	25.09

Tab. 15: Faulversuche (Fortsetzung)

Zuwachs:

GV	"Nullfaktor":	gefunden: FL	BbFL	BkFL	BaP	BPER	IP	Summe
1/1	1.4	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6
1/2	1.4	1.7	1.4	1.4	1.5	1.4	1.7	1.5
2/1	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.6	1.1	1.3
2/2	1.3	1.4	1.1	1.3	1.3	1.4	1.1	1.3
3/1	1.5	1.2	1.3	1.2	1.3	1.4	1.5	1.3
3/2	1.3	1.3	1.2	1.2	1.3	1.4	1.1	1.2
4/1	1.2	1.0	1.1	1.0	1.2	1.5	1.1	1.1
4/2	1.2	1.6	1.4	1.3	1.7	2.1	1.4	1.6

* berechnet aus den Analysen des Frisch- und des Faulschlammes

VII. Versuchsbeschreibungen

1. Geräte und Chemikalien

HPLC-Apparatur

Integratoren: SP 4100 von Spektra Physics

HP 3390A von Hewlett-Packard

Probenaufgabegerät:

WISP ("Waters Intelligent Sampling Processor") von WATERS GmbH

Pumpe: Altex

Detektor: Fluorimeter von Aminco

Säulen: LiChrosorb RP-18, 5 µ, 12.5 x 3.4 cm, Knauer bzw. Merck

Sonstiges:

Zentrifuge "Labofuge" von Heraeus Christ; Soxhlet-Heißextraktionsapparaturen (Extraktionshülsen mindestens 1 h mit Hexan-Aceton gespült).

Digital-Plotter HIPLOT™ der Firma Houston Instruments

Kontron PSI-80 Personalcomputer

Chemikalien:

n-Hexan, "nanograde" (Mallinckrodt); Aceton, "nanograde"; Acetonitril zur Rückstandsanalyse (MERCK); Cyclohexan, destilliert, PAK-frei; Aluminiumoxid 90, basisch, Aktivität I (MERCK); Benzol für die Fluoreszenzspektroskopie (MERCK); Methanol, destilliert über Magnesium; Wasser, demineralisiert.

2. Probenvorbereitung

a) Sedimente und Klärschlämme

Gefriertrocknung

Die Sedimente wurden gefriergetrocknet geliefert, und die Klärschlämme (jeweils 340 ml) wurden zentrifugiert und der Rückstand im Hochvakuum gefriergetrocknet.

Extraktion

Jeweils 2 g der gefriergetrockneten und zerkleinerten Trockensubstanz von Sedimenten bzw. Klärschlämmen wurden dreimal mit 70-80 ml Cyclohexan, dest., je 1 h gerührt. Die Lösungen wurden über Faltenfilter in 250-ml-Kolben filtriert und die Filtrate am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum bei 30 °C zur Trockne eingedampft. Die PAK wurden mit 5 ml (Vollpipette) Benzol/Methanol 1:1 (V/V) aufgenommen und die gelb bis rot gefärbten Lösungen in 5-ml-Probengläschen mit Schraubverschluß (mit Teflondichtung) pipettiert und bis zur Analyse in der Kühlzelle (5 °C) aufbewahrt. Diese Lösungen wurden dann der HPLC unterzogen.

Die Extraktion der zweiten Tübinger Probenserie wurde modifiziert: 2 g der Trockensubstanz wurden in Rundfilter (extrahiert mit Hexan/Aceton 1:1 (V/V)) eingewickelt und in die Extraktionshülsen der Soxhlet-Heißextraktionsapparaturen getan und jeweils 3 h mit Hexan/Aceton 1:1 (V/V) kontinuierlich extrahiert, und danach wurde wie oben weiter verfahren und die erhaltenen Lösungen vor der Injektion auf die HPLC-Säule über eine Aluminiumoxidsäule gegeben.

Aluminiumoxidsäulenbehandlung der Probenlösungen

Aluminiumoxid 90, basisch, Aktivität I (MERCK), wird mit 5 % Wasser geschüttelt. Mit diesem wird eine Pasteurpipette als

Minisäule gefüllt. Die Minisäule wird mit ca. 15 ml Cyclohexan equilibriert. 100 µl der Probenlösung werden auf die Säule gegeben und mit Cyclohexan/Benzol 1:1 (V/V) eluiert. Danach wird das Eluat im Stickstoffstrom zur Trockne eingedampft und mit 100 µl Acetonitril aufgenommen, wovon 20 µl zur HPLC-Analyse injiziert werden.

b) Wasserproben

Jeweils 970 ml der Wasserprobe werden dreimal mit je 50 ml Cyclohexan in einem 1-l-Meßkolben unter Rühren mittels eines Magnetrührers extrahiert. Die dabei häufig entstehende Emulsion wird durch Zentrifugieren bei 6000 U/min getrennt. Die vereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer bis auf ein Volumen von etwa 1 ml eingeengt und die Probe unter zweimaligem Nachspülen mit je 1 ml Cyclohexan in ein 5 ml Probengläschen mit Schraubverschluß und Teflondichtung überführt. Danach wird das Cyclohexan im Stickstoffstrom abgeblasen oder in einem SpeedVac Concentrator im Vakuum abgezogen und die PAK in 100 µl Methanol/Benzol 1:1 (V/V) aufgenommen und bis zur Analyse in der Kühlzelle bei 5 °C aufbewahrt.

3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Zur Trennung der PAK sind Fertigsäulen vom Typ LiChrosorb RP-18 (12.5 x 3.4 cm) der Firma Knauer mit einer Korngröße von 5 µm verwendet worden. Das Laufmittelgemisch bestand aus Methanol/Wasser im Verhältnis 9:1 (V/V), das gegebenenfalls nach einem Säulenwechsel variiert werden mußte. Durch Verändern des Fließmittelgemisches oder der Säulentemperatur ließ sich leicht erreichen, daß alle 6 PAK der Ferapol-Standardmischung getrennt wurden. Die HPLC-Säule befand sich dabei in einem Glasrohr, das

von thermostatisiertem Wasser durchströmt wurde.

Die zweite Tübinger Probenserie wurde mit einer LiChrosorb-RP-18-Säule der Firma Merck und einem Fließmittelgemisch von Methanol/Wasser 13:1 (V/V) bei 7 °C analysiert.

Die Fließmittelgeschwindigkeit betrug 1.2 ml/min. bei einem Druck von etwa 140 bar (2000 psi).

Die Proben wurden mittels einer Mikroliterspritze in die Einsätze der Probengläschen des Probenaufgebers (WISP) pipettiert. Der WISP zog aus ihnen jeweils 20 µl für die Bestimmung. Als Detektor wurde ein Fluorimeter von Aminco benutzt. Ausgerüstet war er mit einem Interferenzfilter von 365 nm und einem Kantenfilter von 408 nm.

Die Auswertung erfolgte mit den Integratoren SP 4100 von Spektra Physics und HP 3390A von Hewlett-Packard nach der Peakhöhen- und Flächenmethode.

Die Eichung erfolgte nach der Methode des externen Standards mittels Injektion von 10 µl einer Ferapol-Standardlösung der Firma Ferak (bzw. Laborat GmbH), Berlin. Gehalt an PAK in 1 µl: Fluoranthen 10 ng, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren je 2 ng.

4. Reproduzierbarkeit

Es wurden eine Frisch- und eine Faulschlammprobe jeweils fünfmal ausgehend vom gefriergetrockneten Probengut in gleicher Weise behandelt und die Werte gemittelt sowie die relativen Standardabweichungen berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 abzulesen.

5. Strichdiagramme

Die Strichdiagramme für die Profile und Gehalte der Proben wurden mit dem SP 4100 (Neckarsedimente) und dem Digital-Plotter HIPLØT^{TM} der Firma Houston Instruments gezeichnet, der vom Kontron PSI-80 BASIC-programmiert gesteuert wurde.

6. Faulversuche

Es wurden vier Faulversuche unternommen. Nr. 1 und 2 wurden mit Frischschlamm und Trübwasser angesetzt, Nr. 3 und 4 ohne Trübwasser. Nr. 4 wurde mit Frisch- und Faulschlamm im Verhältnis 3:1 angesetzt. Die 5-l-Flaschen waren mit einem Gärverschluß versehen, um das Eindringen von Luft zu verhindern und keine aeroben Bedingungen zu bekommen. Der Ansatz (ca. 2 bis 3 l) wurde auf 37 ^{o}C thermostatisiert und täglich umgeschüttelt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 15 zu entnehmen. Zu Anfang und nach jeder Probennahme (340 ml) wurden der Gehalt an PAK und der Trockensubstanzgehalt nach der Gefriertrocknung bestimmt.

VIII. Zusammenfassung

Es wurden Umweltproben auf Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. Es waren dies Sedimente des Neckars, seiner Nebenflüsse Aich, Echaz, Enz, kleine Enz, Erms, Eyach, Fils, Finkenbach, Glatt, Itter, Lauter, Nagold, Rems, Starzel, Steinlach und Würm, des Rheins, der Donau sowie Klärschlämme und Zu- und Abläufe aus Kläranlagen des Einzugsgebiets des oberen Neckars (Bereich der Wasserwirtschaftsämter Reutlingen und Rottweil) unter besonderer Berücksichtigung der Kläranlage Tübingen.

Es wurden die Gehalte der sechs PAK Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren für jede Probe bestimmt. Diese sind auch in Hinblick auf die Trinkwasserverordnung von Bedeutung. Es wurden für alle Probenmatrices sogenannte PAK-Profile, das sind die relativen Zusammensetzungen in Prozent der Summe der 6 PAK, aufgestellt und graphisch ausgewertet. Sie sind für die verschiedenen Proben weitgehend konstant, aber verschieden von denen, die bei Verbrennungsvorgängen beobachtet werden. Welches die Ursache für das Auftreten der PAK darstellt, liegt im Ungewissen. Nach Grimmer scheiden menschliche Faeces aus, entgegen der Vermutung, die man bei Klärschlämmen äußern könnte.

Da in der ersten Tübinger Probenserie die Gehalte an PAK in den Faulschlämmen stets höher waren als in den Frischschlämmen und die Bilanz über den Verbleib der PAK ungelöst blieb,

kam der Verdacht auf, daß die PAK während der Faulung entstehen könnten. Eine Literaturübersicht ergab aber widersprüchliche Ergebnisse über eine Biosynthese der PAK, nur eine Biotransformation aus organischen Vorläufern nach Laflamme und Hites schien im Rahmen des Möglichen zu sein. Nach Hase und Hites schied eine Biosynthese durch anaerobe Bakterien aus. So wurde eine zweite, umfangreichere Probenserie von Frisch- und Faulschlämmen aus der Kläranlage Tübingen untersucht. Die Vermutung auf endogene Bildung bestätigte sich nicht. Es zeigte sich, daß die Gehalte der Frischschlämme stärkeren, vermutlich periodischen Schwankungen unterworfen waren als die der Faulschlämme, die ein ziemlich konstantes Niveau zeigten. Ein Vergleich der um 20 - 24 Tage zeitversetzten Werte der Frisch- bzw. Faulschlämme, diese Zeit stellt die Verweildauer der Schlämme im Faulturm dar, ergab ebenfalls keinen Hinweis auf eine eindeutige Zunahme der PAK während der Faulung.

Die Gehalte an PAK in den Kläranlagenabläufen betragen durchschnittlich weniger als 10 % der Zuläufe. Da außerdem an Neckarwasser gezeigt werden konnte, daß die PAK weitgehend an Partikel gebunden im Wasser vorliegen und nicht frei gelöst, werfen die PAK für die Trinkwasserversorgung keine Probleme auf, denn sie können leicht mit den Partikeln abfiltriert werden.

Literatur

1. W.Gräf:
   Kanzerogene Stoffe (Mensch und Umwelt) in: Daten und Dokumente zum Umweltschutz Nr. 19, Vorträge über "Umweltforschung" der Universität Hohenheim 1976, S. 195-205
2. J. Borneff, R. Fischer:
   Arch. Hyg. Bakteriol. **146**, 334-345 (1962)
3. J. Borneff, R. Fischer:
   Arch. Hyg. Bakteriol. **146**, 430-437 (1962)
4. J. Borneff, F. Selenka, H. Kunte, A. Maximos:
   Environ. Res. **2**, 22-29 (1968)
5. J. Borneff, F. Selenka, H. Kunte, A. Maximos:
   Arch. Hyg. Bakteriol. **152**, 279-282 (1968)
6. G. Grimmer:
   Erdöl Kohle **19**, 578-583 (1966)
7. W. Gräf:
   Arch. Hyg. Bakteriol. **148**, 489-492 (1964)
8. W. Gräf, H. Diehl:
   Arch. Hyg. Bakteriol. **150**, 49-59 (1966)
9. G. Grimmer, A. Hildebrandt:
   Z. Krebsforsch. **67**, 272-277 (1965)
10a. A. Morgante:
   Riv. Merceol. **17**(I), 121-135 (1978), zit. in 10b.
10b. W. Ciusa, A. Morgante:
   Igiene Moderna (Parma) **73**, 748-770 (1980)
11. J. Brisou:
   C. R. Seances Soc. Biol. Ses. Fil. **163**, 772-774 (1969)
12. L. Mallet:
   Bull. Acad. Med. 1960, t. 144, 13-14, 271 (zit. in 13)
13. C. de Lima-Zanghi:
   Cah. Oceanogr. **20**, 203-216 (1968)
14. L. Mallet, C. de Lima-Zanghi, J. Brisou:
   C. R. Acad. Sci. **264**, Ser. D, 1534-1537 (1967)
15. L. Mallet, M. Tissier:
   C. R. Seances Soc. Biol. Ses. Fil. **163**, 63-65 (1969)
16. P. Niaussat, J.-P. Ehrhardt, J. Ottenwaelder:
   C. R. Acad. Sci. **267**, Ser. D, 1772-1774 (1968)
17. L. Mallet, M.-L. Priou, M. Leon:
   C. R. Acad. Sci. **268**, Ser. D, 202-205 (1969)
18. P. M. Niaussat, J. Trichot, M. Heros, N'Guyen Trung Luong, J. P. Ehrhardt:
   C. R. Acad. Sci. **281**, Ser. D, 1031-1034 (1975)
19. J. P. Ehrhardt, P. Niaussat, J. Trichet, M. Heros, N'Guyen Trung Luong:
   Rev. Int. Oceanogr. Med. **48**, 97-101 (1977)
20. L. Mallet:
   Vitalst. Zivilisationskr. **15**, 221-223 (1970), Gaz. Hop. Civ. Mil. **143**, 605-607 (1971)
21. P. Niaussat, C. Auger, L. Mallet:
   C. R. Acad. Sci. **270** D, 1042-1045 (1970)

22. P. Niaussat, L. Mallet, J. Ottenwaelder:
C. R. Acad. Sci. **268 D**, 1109-1112 (1969)
23. W. Ciusa, P. P. Legnani, A. Morgante:
Atti Accad. Sci. Inst. Bologna, Cl. Sci. Fis., Rend. **6**, 59-64 (1979)
24. M. Knorr, D. Schenk:
Arch. Hyg. Bakteriol. **152**, 282-285 (1968)
25. W. Ciusa, A. Morgante:
Atti Accad. Sci. Ist. Bologna, Cl. Sci. Fis., Rend. **3**, 47-65 (1976)
26. A. Morgante:
Atti Accad. Sci. Ist. Bologna, Cl. Sci. Fis., Rend. **6**, 285-294 (1979)
27. W. Ciusa, A. Morgante, V. D'Arrigo:
Atti Accad. Sci. Ist. Bologna, Cl. Sci. Fis., Rend. 13, 69-80 (1976)
28. K. H. Wagner, E. Wagner-Hering, K. Buchhaupt:
Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **123**, 186 (1969)
29. G. Grimmer, D. Düvel:
Z. Naturforschg. **25 b**, 1171-1175 (1970)
30. G. Grimmer, A. Hildebrandt:
Arch. Hyg. Bakteriol. **152**, 255-259 (1968)
31. J. L. Hancock, H. G. Applegate, J. D. Dodd:
Atm. Environ. **4**, 363-370 (1970)
32. A. Hase, R. A. Hites:
Geochim. Cosmochim. Acta **40**, 1141-1143 (1976)
33. R. A. Hites, W. G. Biemann:
Adv. Chem. Ser. **147**, 188-201 (1975)
34. H. D. Payer, C. J. Soeder, H. Kunte, P. Karuwanna, R. Nonhof, W. Gräf:
Naturwissenschaften **62**, 536 (1975)
35. H. Lorbacher, H.-D. Puels, H. W. Schlipkoeter:
Chem. Abstr. **76**, 21515 (1971);
M. Blumer, G. Souza, J. Sass:
Mar. Biol. **5**, 195-202 (1970);
E. Guddal:
Acta Chem. Scand. **13**, 834 (1959);
H. O. Hettche:
Staub **31**, 72-76 (1971); Chem. Abstr. **74**, 145943
36. G. R. Southworth, J. J. Beauchamp, P. K. Schmieder:
Water Res. **12**, 973-977 (1978)
37. D. G. Crosby, R. K. Tucker:
Environ. Sci. Technol. **5**, 714-716 (1971);
38. J. H. Canton, P. A. Greve, W. Scoof, G. J. Van Esch:
Water Res. **9**, 1163-1169 (1975);
39. S. E. Herbes, G. F. Risi:
Bull. Envir. Cont. Tox. **19**, 147-155 (1978);
40. J. W. Huckabee, R. A. Goldstein, S. A. Janzen, S. E. Woock:
Methylmercury in a fresh food chain. In: Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment. pp. 199-216. Oct. 23-27 1975. Toronto;

41. W. R. Neeley, D. R. Branson, G. E. Blau:
Environ. Sci. Technol. **8**, 1113-1115 (1974)
42. A. J. Leo:
Calculation of partition coefficients useful in the calculation of the relative hazards of various chemicals in the environment. In: Symposium on Structure-Activity Correlations in Studies of Toxicity and Bioconcentration with Aquatic Organisms (Edited by G. D. Veith, D. E. Konasewich) International Joint Commission, Ontario, 1975.
43. R. Lee, W. S. Gardner, J. W. Anderson, J. W. Blaylock, J. B. Clarke: Environ. Sci. Technol. **12**, 832 (1978), zit. in: R. C. Sims, M. R. Overcash: Residue Rev. **88**, 1-68 (1983)
44. M. Blumer, W. W. Youngblood:
Science **188**, 53-55 (1975)
45. W. W. Youngblood, M. Blumer:
Geochim. Cosmochim. Acta **39**, 1303-1314 (1975)
46. M. Blumer:
Sci. Am. **243**(3), 34-45 (1976)
47. G. Grimmer, J. Jacob, A. Hildebrandt:
Z. Krebsforsch. **78**, 65-72 (1972)
48. R. E. Laflamme, R. A. Hites:
Geochim. Cosmochim. Acta **42**, 289-303 (1978)
49. M. Blumer:
Science **149**, 722-726 (1965)
50. B. R. T. Simoneit:
Geochim. Cosmochim. Acta **41**, 463-476 (1977)
51. W. L. Orr, J. R. Grady:
Geochim. Cosmochim. Acta **31**, 1201-1209 (1967)
52. Z. Aizenshtat:
Geochim. Cosmochim. Acta **37**, 559-567 (1973)
53. F. S. Brown, M. J. Baedecker, A. Nissenbaum, I. R. Kaplan:
Geochim. Cosmochim. Acta **36**, 1185-1203 (1972)
54. S. G. Wakeham:
Envir. Sci. Technol. **11**, 272-276 (1977)
55. R. Ishiwatari, T. Hanya:
Proc. Japan. Acad. **51**, 436-441 (1975);
56. R. H. Thomson:
Naturally Occuring Quinones. 2nd Ed., Acadamic Press 1971
57. A. G. Douglas, B. J. Mair:
Science **147**, 499-501 (1965)
58. R. E. Laflamme, R. A. Hites:
Geochim. Cosmochim. Acta **43**, 1687-1691 (1979)
59. P. E. Nielsen, H. Nishimura, J. W. Otvos, M. Calvin:
Science **198**, 942-944 (1977)
60. J. M. Neff:
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Applied Science Publishers Ltd., London 1979
61. Erlaß des Ministeriums für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung über Überwachung von Trinkwasser und Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe, GABl **39**, 1344-1354 (1976)

62. Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung) vom 31. Januar 1975. BGBl I, 453-461 (1975)
63. G. Müller:
Chemiker-Ztg. **105**, 157-164 (1981)
64. U. Förstner, V. Rath, J. Schoer, G. Müller:
Chemiker-Ztg. **105**, 175-179 (1981)
65. H. Hagenmaier u. W. Jäger:
Vom Wasser **53**, 9-25 (1979).
66. K. H. Krüger, KA Tübingen, pers. Mitteilung
67. G. Grimmer, G. Hilge, W. Niemitz:
Vom Wasser **54**, 255-272 (1980)

Meine akademischen Lehrer waren

in Hamburg:

G. Billek, W. Dannecker, Th. Eicher, W. Francke, W. Gunsser, K. Heyns, G. Klar, A. Knappwost, W. A. König, H. Köster, R. Kramolowsky, A. Krebs, H. Kropf, R. Nast, H. Neuert, Niecke, H. Paulsen, E. Schaumann, J. Thiem, W. Thorn, E. Weiss und W. Walter;

in Tübingen:

H. Hagenmaier und P. Krauß.

Lebenslauf

2. Dezember 1950	geboren in Hamburg als Sohn des Arbeiters Siegfrid Kaut und seiner Frau Ursula, geb. Mertin
1958-1959	Besuch der Volksschule Neuhöfer Damm in Hamburg-Wilhelmsburg
1959-1962	Besuch der Volksschule "Licht-Liebe-Leben" in Hamburg-Wilhelmsburg
1962-1970	Besuch des Gymnasiums Wilhelmsburg in Hamburg-Wilhelmsburg
18. Dez. 1970	Abitur
SS 1971	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg
SS 1974	Vordiplomprüfung in Chemie
WS 1976/77	Diplomhauptprüfung in Chemie
April 1977-	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Köster in Dez. 1978 Hamburg über das Thema "Funktionalisierung von vernetztem Polystyrol und Versuche zur Beladung dieses quellbaren Trägers mit 5'-geschütztem Thymidin" Während dieser Zeit Betreuung des organischen Praktikums für Mediziner
8. Aug. 1979	Diplom
1. Okt. 1979- Mitte 1983	Dissertation: "Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten des Neckars, seiner Nebenflüsse, Rhein und Donau sowie in Klärschlämmen und Zu- und Abläufen von Kläranlagen" unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Hagenmaier
1. Okt. 1979- 30. Sept.1983	Wissenschaftliche Hilfskraft, Betreuung des Identifizierungskurses im Organischen Praktikum für Biochemiker
4. Dez. 1982	Eheschließung mit Maria Munz
1. März 1984	Halbe Stelle als Wissenschaftlicher Angestellter mit Forschungsauftrag des Landes Baden-Württemberg "Analytische Qualitätssicherung im chemischen Laboratorium"